

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 231
N° DE SÉRIE : 138

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Roland GUERIN

Assistant à l'Université

Nouveaux arséniures et phosphures ternaires de molybdène ou de tungstène et d'éléments 3d, à chaînes métal - métal : Structures et Propriétés.

Soutenue le 20 Mai 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. R. FRUCHART

M. F. JELLINEK

M. J. LUCAS

M. J. ROUXEL

M. M. SERGENT

Examineurs

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 231
N° DE SÉRIE : 138

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Roland GUERIN

Assistant à l'Université

Nouveaux arséniures et phosphures ternaires de molybdène ou de tungstène et d'éléments 3d, à chaînes métal - métal : Structures et Propriétés.

Soutenue le 20 Mai 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. R. FRUCHART

M. F. JELLINEK

M. J. LUCAS

M. J. ROUXEL

M. M. SERGENT

Examineurs

W. J. VAN DER
W. J. VAN DER
W. J. VAN DER

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN

U. A. R. Sciences et Lettres de Leiden

par

Le Docteur en Sciences Physiques



Reçu
le

Reçu par le Docteur en Sciences Physiques
le 10 Mars 1900 à Leiden

Reçu par le Docteur en Sciences Physiques

Reçu

Reçu

Reçu par le Docteur en Sciences Physiques
le 10 Mars 1900 à Leiden

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICH Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A Monsieur le Professeur PRIGENT

Respectueux hommage de ma profonde gratitude

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Avec toute ma reconnaissance et mon affection.

Ce travail a été effectué, sous la direction de Monsieur le Professeur J. PRIGENT, au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de RENNES, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mon travail, et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur F. JELLINEK, de l'Université de GRONINGEN, pour le grand honneur qu'il me fait de juger ce travail.

Monsieur R. FRUCHART, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à GRENOBLE, s'est intéressé à ces recherches ; je le remercie vivement des discussions fructueuses que nous avons eues sur ce sujet.

Monsieur J. ROUXEL, Professeur à l'Université de NANTES, et Monsieur J. LUCAS, Professeur à l'Université de RENNES, me font l'honneur d'accepter de faire partie du jury. Je les prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur D. GRANDJEAN de l'Université de RENNES pour les judicieux conseils qu'il m'a prodigués lors de mes déterminations structurales.

Je voudrais tout particulièrement témoigner mon amicale reconnaissance à Monsieur M. SERGENT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a guidé dans ce travail et dont l'aide constante et efficace a contribué à sa réalisation.

Les mesures électriques ont été réalisées par Messieurs DANG TRAN QUAN de l'Université de RENNES, et Ø. FISCHER de l'Université de GENEVE, les spectres Mössbauer par Monsieur J.P. SENATEUR de l'I.N.P. de GRENOBLE.

Je tiens à les remercier pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont toujours réservé.

Que toute l'équipe du Laboratoire trouve ici l'expression de ma profonde sympathie pour l'esprit d'entraide et de camaraderie qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Je remercie tout particulièrement Madame P. POULAIN et Messieurs J.C. JEGADEN et R. TEXIER pour leur participation efficace et patiente à la réalisation matérielle de ce mémoire.

NOUVEAUX ARSENIURES et PHOSPHURES TERNAIRES
de MOLYBDENE ou de TUNGSTENE et D'ELEMENTS 3d,
à CHAINES METAL-METAL :
Structures et Propriétés.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

TECHNIQUES EXPERIMENTALES	3
I - Produits de départ et synthèse	3
1.1 Produits de départ	
1.2 Synthèse	
II - Préparation de monocristaux	4
III - Méthodes d'analyse	4
3.1 Analyse radiocristallographique sur poudre	
3.2 Analyse radiocristallographique sur monocristal	
3.3 Détermination des densités	

IV - Détermination structurale	6
4.1 Mesure des intensités	
4.2 Corrections et traitement des intensités	
4.3 Recherche structurale	

V - Détermination des propriétés physiques	7
5.1 Mesures magnétiques	
5.2 Mesures électriques	
5.3 Mesures Mössbauer	

RAPPELS CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES STRUCTURES NiAs, MnP, WC et TiP	11
--	----

I - Structure NiAs	11
--------------------	----

II - Structure MnP	13
--------------------	----

III - Structures WC et TiP	16
3.1 Structure WC	
3.2 Structure TiP	

<u>PREMIERE PARTIE - ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES</u> <u>Mo-As, W-As, Mo-P et W-P</u>	19
---	----

I - Etude des systèmes Mo-As et W-As	19
1.1 Données bibliographiques	19
1.2 Données structurales	21
1.2.1 Structures MoAs_2 et WAs_2	
1.2.2 Structure Mo_5As_4	
1.2.3 Structures Mo_2As_3 et W_2As_3	

1.3 Stabilisation du binaire MoAs	24
1.3.1 Par substitution du molybdène par le fer	
1.3.2 Par substitution de l'arsenic par le phosphore	
1.4 Essais de stabilisation de WAs et W_2As	25
1.4.1 Par élément 3d	
1.4.2 Par le phosphore	
1.4.3 Etude radiocristallographique du nouvel arsénio-phosphure :	
$W_5As_{2,5}P_{1,5}$	
1.5 Conclusion	27
II - Etude des systèmes Mo-P et W-P	27
2.1 Données bibliographiques	27
2.2 Données structurales	29
2.2.1 Structures Mo_3P , Mo_4P_3 , Mo_8P_5 , MoP_4	
2.2.2 Structure MoP_2	
2.2.3 Structure MoP	
III - Etudes structurales de "MoAs" et de WP	32
3.1 Structure de "MoAs"	32
3.1.1 Rappels structuraux	
3.1.2 Obtention d'un monocristal	
3.1.3 Enregistrement des intensités	
3.1.4 Résolution structurale	
3.2 Structure de WP	35
3.2.1 Rappels bibliographiques	
3.2.2 Détermination structurale	
3.3 Description structurale de "MoAs" et de WP	40
3.4 Conclusion	40

DEUXIEME PARTIE - SUBSTITUTION D'UN ELEMENT 3d DANS LES ARSENIURES ET PHOSPHURES MX (M = 3d ; X = As, P) PAR LE MOLYBDENE OU LE TUNGSTENE	41
Généralités sur les solutions solides	43
I - Etude des systèmes MAs-(MoAs)	47
1.1 M = Fe	
1.2 M = Cr, V	
1.3 M = Mn	
1.4 M = Ti	
1.5 M = Co	
1.5 M = Ni	
II - Etude des systèmes MAs-(WAs)	53
III - Etude des systèmes MP-MoP	55
3.1 M = Cr, Mn, Fe	
3.2 M = Ti, V	
3.3 M = Co, Ni	
IV - Etude des systèmes MP-WP	58
4.1 M = Cr, Mn, Fe	
4.2 M = V	
4.3 M = Ti	
4.4 M = Co, Ni	
V - Résumé cristallographique des quatre systèmes étudiés et discussion	63

VI - Mesures magnétiques des phases ne présentant pas la structure MnP	68
6.1 Phases de type NiAs	
6.2 Phases de type WC et de type NbAs	
VII - Etude des solutions solides de type MnP	71
7.1 Formation des chaînes métal-métal	71
7.1.1 Etude de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$	71
7.1.2 Définition du caractère pyramidal	74
7.1.3 Définition du rapport de déformation	74
7.1.4 Pourcentage des déformations dimensionnelle et électronique dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$	74
7.1.5 Schéma de déformation dans les arséniures	75
7.1.6 Etude de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$	78
7.1.7 Schéma de déformation dans les phosphures	80
7.1.8 Classification et discussion	82
7.2 Propriétés magnétiques et électriques des phases de type MnP (B31)	84
7.2.1 Phases présentant un paramagnétisme de type Pauli	84
7.2.2 Phases B31 paramagnétiques de type Curie-Weiss	88
7.3 Conclusion	100
VIII - Etude des solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ et $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{As}$	105
8.1 Préparation et étude radiocristallographique	106
8.2 Etude magnétique	108
8.3 Hypothèse structurale et discussion	108

IX - Etude de NiMo_2As_3 et NiW_2P_3	111
9.1 Préparation et caractérisation	111
9.1.1 Préparation et stoechiométrie	
9.1.2 Caractérisation cristallographique	
9.2 Structure de NiMo_2As_3	113
9.2.1 Enregistrement des intensités	
9.2.2 Détermination structurale	
9.2.3 Description structurale	115
9.2.4 Etude comparative avec Mo_2As_3	119
9.2.5 Etude comparative avec NiAs et MoAs	127
9.2.6 Etude comparative avec NiP	127
9.3 Propriétés magnétiques et électriques	128
9.3.1 Mesures électriques	128
9.3.2 Mesures magnétiques	132
9.4 Originalité des composés NiMo_2As_3 et NiW_2P_3	132
9.4.1 Comparaison des diverses dispositions métalliques rencontrées dans les phases $(\text{M}, \text{M}')\text{X}$ et $\text{MM}'_2\text{X}_4$ dérivées de NiAs	132
9.4.2 Comparaison des diverses chaînes de type I et II rencontrées dans les phases du molybdène et tungstène dérivées de NiAs	134
X - Etude des composés NiMoP_2 , CoMoP_2 , NiWP_2 et CoWP_2	135
10.1 Préparation et caractérisation	135
10.1.1 Préparation et stabilité	
10.1.2 Caractérisation cristallographique	
10.2 Etude structurale de NiMoP_2	136
10.2.1 Enregistrement des intensités	
10.2.2 Détermination structurale	
10.2.3 Description structurale	

10.3 Mesures magnétiques et électriques	141
10.4 Discussion et étude comparative	143

CONCLUSION

TROISIEME PARTIE - SUBSTITUTION D'UN ELEMENT 3d DANS LES ARSENIURES ET PHOSPHURES M_2X ($M = 3d$; $X = As, P$) PAR LE MOLYBDENE OU LE TUNGSTENE	149
--	-----

I - Caractéristiques cristallographiques des arséniures et phosphures d'éléments 3d de formule M_2X	150
--	-----

II - Rappels structuraux	152
2.1 Structure Ni_2In ($B8_2$)	
2.2 Etude comparative entre les structures Fe_2P ($C22$), Co_2P ($C23$) et Fe_2As ($C38$)	

III - Etude des systèmes M_2X-Me_2X	156
3.1 Etude des systèmes $M_2As-(Mo_2As)$	156
3.1.1 $M = Cr$	
3.1.2 $M = Fe$	
3.1.3 $M = Co$	
3.1.4 $M = Ni$	
3.2 Etude des systèmes $M_2As-(W_2As)$	157
3.3 Etude des systèmes $M_2P-(Mo_2P)$	157
3.3.1 $M = Cr$	
3.3.2 $M = Mn$	
3.3.3 $M = Fe$	
3.3.4 $M = Co$	
3.3.5 $M = Ni$	

3.4 Etude des systèmes $M_2P-(W_2P)$	162
3.5 Résumé cristallographique et discussion	164
IV - Etude structurale de NiMoP	169
4.1 Préparation et étude radiocristallographique	169
4.2 Enregistrement des intensités	169
4.3 Détermination structurale	170
4.4 Description structurale	171
4.5 Etude comparative avec les phases de structure type Fe_2P	171
V - Etude structurale de CoMoP	178
5.1 Préparation et étude radiocristallographique	178
5.2 Enregistrement des intensités	178
5.3 Détermination structurale	178
5.4 Description structurale	179
5.5 Etude comparative avec les phases de structure type Co_2P	182
VI - Etude de la solution solide $Fe_{2-x}Mo_xP$ par spectrométrie Mössbauer	187
VII - Propriétés magnétiques	187
7.1 Etude magnétique des phases $M_{2-x}Mo_xP$	187
7.1.1 $M = Co, Ni$	
7.1.2 $M = Fe$	
7.1.3 $M = Mn$	
7.1.4 $M = Cr$	

7.2 Etude magnétique des phases $M_{2-x}Mo_xAs$	189
---	-----

7.2.1 M = Co, Ni

7.2.2 M = Cr

7.2.3 M = Fe

CONCLUSION	192
------------	-----

CONCLUSION GENERALE	193
---------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	
---------------	--

ANNEXES	
---------	--

INTRODUCTION

Le molybdène et le tungstène, de valence VI, occupent des sites tétraédriques $-K_2MoO_4$ et K_2WO_4 ; par contre, en valence IV, ces éléments occupent soit des sites prismatiques $-MoS_2$, WS_2 et $\alpha MoTe_2$ -, soit des sites octaédriques $-\beta MoTe_2$ et WTe_2 -.

Le molybdène et le tungstène, à la valence III, occupent encore des sites octaédriques, comme dans Mo_2S_3 et $CoMo_2S_4$; par contre, pour la valence II, ils sont situés en sites pyramidaux, par exemple dans $MoCl_2$ et WBr_2 .

Lorsque le molybdène et le tungstène occupent des sites octaédriques ou pyramidaux, apparaissent des liaisons Me-Me (Me = Mo ou W), avec des distances voisines de celles qui existent dans le métal lui-même : $Mo-Mo = 2,726 \text{ \AA}$, $W-W = 2,741 \text{ \AA}$. Ces liaisons conduisent aux différents motifs suivants (les distances moyennes Me-Me sont notées entre parenthèses) :

- clusters triangulaires Me_3 dans $Zn_2Mo_3O_8$ ($2,52 \text{ \AA}$) (1)
- paires discrètes Me_2 dans MoO_2 ($2,51 \text{ \AA}$) et $MoCl_3$ ($2,76 \text{ \AA}$) (2) (3)
- chaînes planes en zigzag, irrégulières, formant des clusters Me_4 dans $CoMo_2S_4$ ($2,85 \text{ \AA}$) (4) (5), ou régulières dans $\beta-MoTe_2$ ($2,90 \text{ \AA}$), WTe_2 ($2,86 \text{ \AA}$) (6) et Mo_2S_3 ($2,85 \text{ \AA}$) (7) (8)

- clusters tétraédriques Me_4 dans GaMo_4S_8 (2, 82 Å) et $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ (2, 80 Å) (9) (10)
- clusters pyramidaux Me_5 dans $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Mo}_5\text{Cl}_3$ (2, 58 Å) (11)
- clusters octaédriques Me_6 dans MoCl_2 (2, 61 Å), WBr_2 (2, 65 Å) (12) (13) et Mo_3S_4 (2, 70 Å et 2, 86 Å) (14).

Si l'on excepte l'étude réalisée par H. BOLLER et H. NOWOTNY (15) sur les systèmes Ti-(Mo, W)-(As, P), les combinaisons ternaires arséniées ou phosphorées du molybdène ou du tungstène n'ont pas encore été étudiées.

Nous décrirons, dans le présent travail, des phases appartenant aux systèmes : M-(Mo, W)-(As, P) dans lesquels M est un élément 3d, et avons repris, tout d'abord, l'étude de certains binaires (Mo, W)-(As, P). On pouvait s'attendre à ce que ces phases présentent des liaisons métal-métal et possèdent des propriétés métalliques.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRODUITS DE DEPART ET SYNTHESE

1.1 Produits de départ

La préparation des arséniures et phosphures ternaires de molybdène et de tungstène a été effectuée à partir des éléments : le molybdène et le tungstène, de pureté 99,9 % sont des produits RP pour analyses, PROLABO ; l'arsenic, de variété β de pureté 99,999 % est un produit KOCH-LIGHT ; le phosphore est du phosphore rouge amorphe PROLABO.

Les métaux de transition 3d utilisés sont, soit des produits FLUKA (titane, vanadium, de pureté supérieure à 99,5 %, chrome de pureté supérieure à 99 %, manganèse "puriss" ; le fer et le nickel "puriss" sont des métaux obtenus par décomposition du fer-carbonyle et de nickel-carbonyle), soit des produits MERCK (fer électrolytique), soit des produits KOCH-LIGHT (cobalt : pureté 2N5).

1.2 Synthèse

Les différents constituants (éléments ou binaires), intimement mélangés, sont pastillés sous dix tonnes par cm^2 et placés dans des tubes de silice, scellés sous vide (10^{-2} mm Hg).

Le pastillage permet de minimiser les contacts du produit avec le tube réactionnel. Ainsi, dans le cas du fer, du titane et du manganèse, nous avons effectué des préchauffages à basse température, suivis d'un nouveau pastillage, de façon à éviter toute attaque de la silice.

La température de réaction est comprise entre 700 et 1200° C. Pour parfaire les réactions, les produits sont plusieurs fois broyés, pastillés et recuits, cela pendant plusieurs jours. Le refroidissement s'effectue, soit par descente lente du four à la température ambiante, soit par trempe à l'air, ou encore trempe à l'eau.

II - PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les phases obtenues sont des poudres microcristallines grises à l'éclat métallique, stables à l'air. Les synthèses directes donnent, pour certains éléments, de petits monocristaux de taille convenable pour une étude structurale. D'autres monocristaux sont obtenus, soit par chauffage vers 1250° C (limite de la silice), soit par recuit prolongé. Il est parfois nécessaire de porter la poudre microcristalline à la fusion sous argon très pur.

III - METHODES D'ANALYSE

3.1 Analyse radiocristallographique sur poudre

Les produits de réaction sont étudiés par diffraction X au

moyen d'un compteur proportionnel CGR Théta 60, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les angles de Bragg expérimentaux sont corrigés, afin de déterminer les erreurs dues à l'enregistrement, en introduisant du silicium comme étalon interne ($a = 3,5696 \text{ \AA}$). Les angles sont ainsi lus avec une précision de l'ordre de 0,02 degré.

3.2 Analyse radiocristallographique sur monocristal

La détermination de la maille, du groupe de symétrie et des groupes spatiaux possibles est réalisée sur monocristal au moyen des méthodes du cristal tournant, de Weissenberg, de Laüe et de précession-Buerger. La recherche des extinctions systématiques conduit à la connaissance du mode de réseau et permet, avec le groupe de Laüe, de déterminer les groupes spatiaux.

Les valeurs des paramètres directs, déterminées de façon approximative sur chambres, sont affinées par la méthode des moindres carrés sur CII 10070, à l'aide d'un programme réalisé par J. Y. LE MAROUILLE (16), les angles θ et les indices de Miller étant déterminés préalablement sur poudre.

3.3 Détermination des densités

Les mesures de densité sont effectuées dans le tétrachlorure de carbone, selon la méthode de poussée hydrostatique, après dégazage des échantillons sous vide secondaire de 10^{-4} mm de Hg.

Les forces sont mesurées à l'aide d'une balance METTLER au 1/10 de mg et sont corrigées de la contribution due à la nacelle contenant la substance et de la partie immergée de la tige de suspension. Ainsi, l'erreur absolue sur les mesures ne dépasse pas 2-3 %.

IV. DETERMINATION STRUCTURALE

4.1 Mesures des intensités

La mesure des intensités sur monocristal a été réalisée au Laboratoire de Cristallochimie du Professeur D. GRANDJEAN, sur diffractomètres automatiques NONIUS CAD-3 puis CAD-4, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$).

4.2 Corrections et traitement des intensités

Pour tous les enregistrements effectués, seules ont été conservées les intensités répondant au critère $\sigma(I)/I < k$, avec :

$$\sigma(I)/I = |I_M + \tau^2 (F_1 + F_2)|^{1/2} / (I_M - \tau (F_1 + F_2))$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$) mesuré de part et d'autre de la tache ; k est un facteur qui dépend du seuil de probabilité auquel on se place.

Les intensités mesurées sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons jamais eu à effectuer de corrections d'absorption, vu la taille de nos monocristaux ($\mu R \text{ moyen} = 1$).

Après recherche des équivalences, les intensités sont moyennées et permettent, dès lors, le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

4.3 Recherche structurale

Les structures cristallines ont donc été résolues par interprétation de la fonction de Patterson, selon la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion sont calculés d'après la formule de

V. VAND, P. F. EILAND et R. PEPINSKY (17), modifiée par J. B. FORSYTH et M. WELLS (18),

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$$

les valeurs de A, a, B, b et C sont celles de F. H. MOORE (19). Les coefficients de correction de dispersion anormale sont donnés dans International Tables for X-Ray Crystallography, vol. III.

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS-5 (20), adapté pour l'ordinateur CII 10070 ; la fonction minimisée est $\sum_{hkl} \omega_{hkl} (|F_o| - Z_K |F_c|)^2$, où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_K la constante d'échelle définie par : $\sum |F_o| / \sum |F_c|$ et ω_{hkl} le facteur de pondération, le schéma de pondération utilisé étant celui d'Ibers.

Pour la recherche des atomes légers, nous avons utilisé les synthèses de Fourier et de Fourier différence. Pour toutes les structures que nous avons déterminées, nous donnons les valeurs de reliabilité R et R_H :

$$R = \sum (|F_c| - Z'_K |F_o|) / \sum Z'_K |F_o|$$

$$R_H = \left[\sum \omega (Z'_K |F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega (|F_o| Z'_K)^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{avec } Z'_K = \frac{1}{Z_K} = \frac{\sum |F_c|}{\sum |F_o|}$$

V - DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

5.1 Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées au laboratoire, selon la méthode de Faraday. Le principe de la méthode est le suivant : on considère une masse m de produit. Celui-ci est alors placé dans un gradient de champ magnétique $\frac{\partial H}{\partial x}$ de direction

donnée ; il est alors soumis à une force magnétique F définie par :

$$F = m\chi H \frac{\partial H}{\partial x} \quad \text{où } \chi \text{ est la susceptibilité magnétique.}$$

La susceptibilité magnétique du produit est déterminée par comparaison avec la susceptibilité χ_o d'une substance étalon (sel de Mohr ou sulfate de cuivre) ; en effet :

$$H \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{F}{m\chi} = \frac{F_o}{m_o\chi_o} \quad \text{d'où} \quad \chi = \frac{m_o}{m} \cdot \frac{F_o}{F} \cdot \chi_o$$

De 70 à 293° K, les mesures sont réalisées dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne, sous une pression d'hélium de 300 mm Hg, à l'aide d'une balance CAHN électromagnétique. Au-dessus de la température ambiante, le cryostat est remplacé par un microfour couplé avec une balance et une régulation de température SETARAM.

Les valeurs des forces sont mesurées avec une précision de l'ordre de 1/100, les températures déterminées à $\pm 1^\circ$ C. L'électro-aimant alimenté par un redresseur stabilisé permet d'atteindre 12000 Gauss.

5.2 Mesures électriques

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées, sur des poudres pastillées et frittées, aux laboratoires du groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux de RENNES, et de Physique de l'Etat Condensé de l'Université de GENEVE.

La cellule de mesure se compose de deux électrodes cylindriques d'amenée de courant. La détermination de la tension aux bornes de ces électrodes permet d'accéder à la résistivité du matériau.

Afin de minimiser les résistances de contact, les parties portantes de l'électrode sont recouvertes d'or et les surfaces correspondantes de l'échantillon ont reçu un dépôt d'or par évaporation sous vide (21). La gamme de températures explorée s'étend de 80 à

500° K. Les mesures sont effectuées sous atmosphère inerte d'azote.

5.3 Mesures Mössbauer

Les mesures Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire de Monsieur R. FRUCHART, Directeur de Recherches au C. N. R. S. . Elles ont été réalisées sur un appareil de spectrométrie Mössbauer comportant une source de ^{57}Co dans le palladium, placée sur un vibreur à déplacement parabolique. Les spectres sont enregistrés sur un analyseur 400 canaux. L'étalonnage des échelles de vitesses et le contrôle de sa linéarité sont effectués au moyen de fer très pur, obtenu par zone fondue.

RAPPELS CRISTALLOGRAPHIQUES

SUR LES STRUCTURES NiAs, MnP, WC ET TiP.

I - STRUCTURE NiAs ($B8_1$)

De nombreux composés TX contenant un élément de transition 3d : T et un métalloïde X (groupe IV_B - VI_B) cristallisent dans la structure type NiAs ($B8_1$).

Dans cette structure, les atomes X présentent un empilement hexagonal ABAB qui est compact pour un rapport $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Les atomes T occupent tous les sites octaédriques de cet empilement et forment un plan hexagonal suivant l'axe c. La symétrie est hexagonale, le groupe spatial est $P6_3/mmc$ et les atomes occupent les positions suivantes :

$$T (2a) : 000, 00\frac{1}{2} \quad X (2c) : \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$$

Les atomes X sont environnés par six atomes métalliques T qui forment un prisme à base triangulaire. La représentation de la structure NiAs est donnée sur la figure 1.

Outre les deux sites octaédriques occupés par les atomes T (figure 1a), existent, dans cette structure, quatre sites tétraédriques

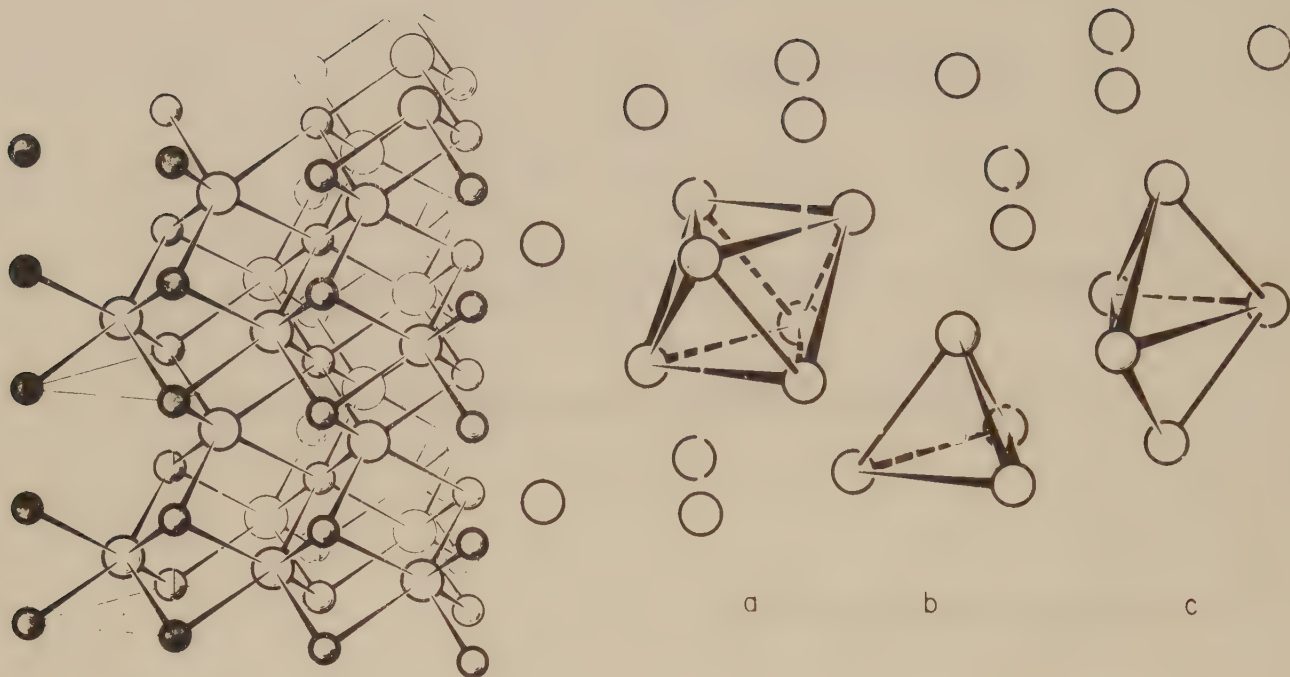


Fig. 1_ Structure NiAs (●Ni ○As)

Les sites octaédriques (a), tétraédriques (b) et bipyramidaux à base triangulaire (c) de l'empilement hexagonal sont schématisés.

ou deux sites bipyramidaux à base triangulaire, comme le montrent les figures 1b et 1c. Dans la structure NiAs, ces sites sont inoccupés ; par contre, dans la structure $\text{Ni}_2\text{In}(\text{B8}_2)$, ils sont occupés par le métal excédentaire, comme nous le verrons plus loin.

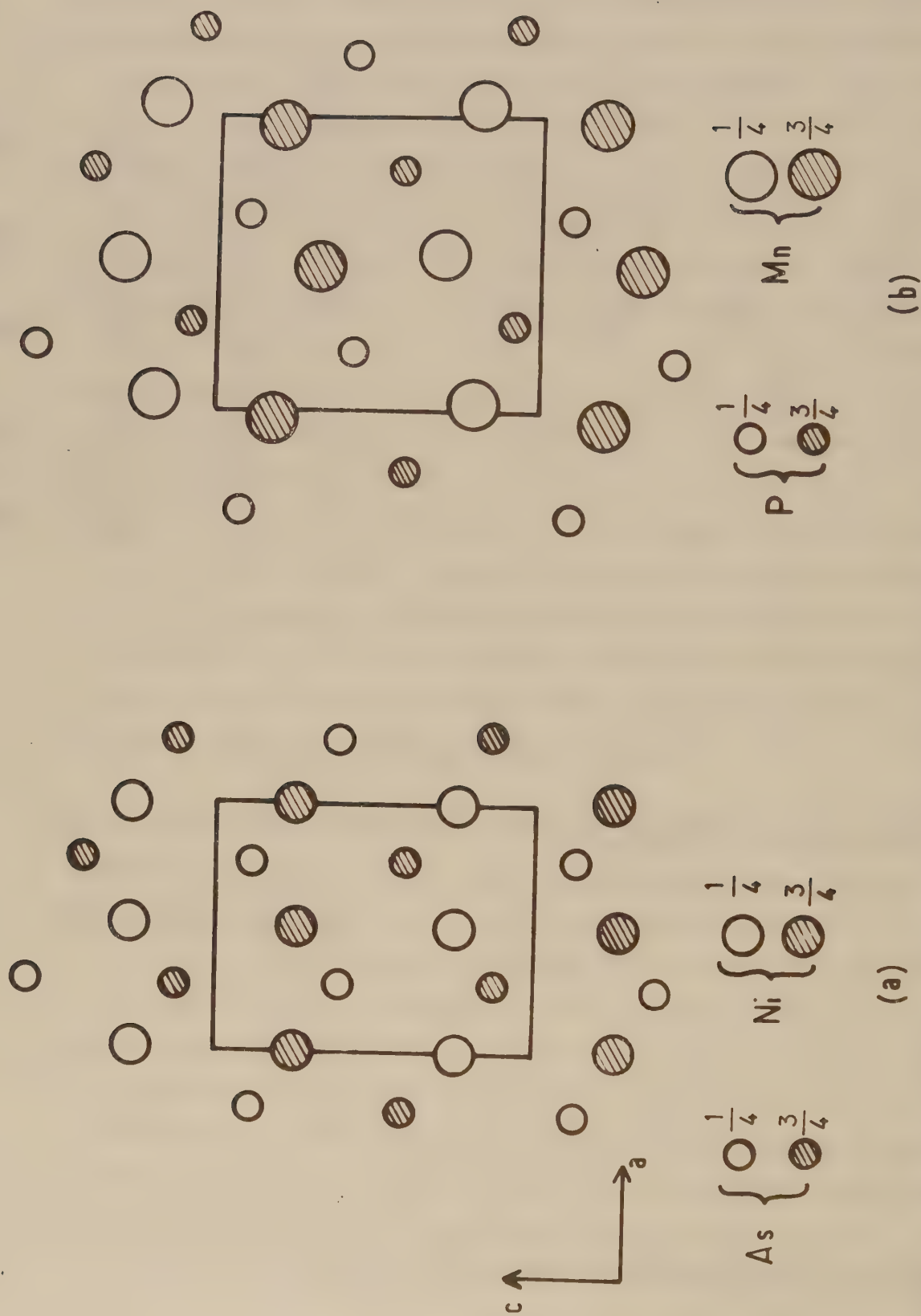
Enfin, cette structure NiAs peut admettre un déficit en métal, soit au hasard, soit ordonné dans des plans perpendiculaires à l'axe c, jusqu'à la composition limite TX_2 ; à cette valeur correspond l'absence d'un plan sur deux de métal, et l'on obtient la structure $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Les composés TX qui cristallisent dans la structure type NiAs ont des rapports c/a compris entre 1,22 et 1,96. Pour des rapports $c/a < 1,633$, les sites octaédriques occupés par le métal sont écrasés suivant l'axe c et conduisent à des liaisons métal-métal : la charge effective portée par l'élément métallique T doit être faible, ce qui impose à l'élément X d'être d'électronégativité moyenne (S, Se, Te, P, As, Sb). Ainsi, la structure NiAs ($a = 3,615 \text{ \AA}$; $c = 5,036 \text{ \AA}$; $c/a = 1,393$) présente une chaîne linéaire parallèle à l'axe c, avec $\text{Ni-Ni} = 2,518 \text{ \AA}$.

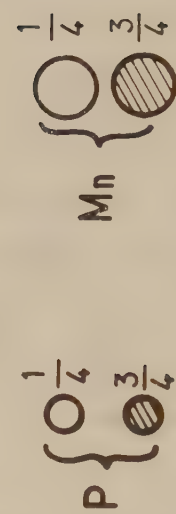
II - STRUCTURE MnP (B31)

Un certain nombre d'arséniures et de phosphures TX cristallisent dans la structure orthorhombique type MnP (B31).

Selon G. HAGG (22), K.E. FYLKING (23) et S. RUNDQVIST (24), la structure MnP, qui possède le groupe spatial Pnma, peut être considérée comme une distorsion orthorhombique de la structure hexagonale NiAs. La structure B8_1 peut, en effet, se décrire dans une maille orthorhombique, de groupe spatial Pnma, de paramètres $a_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}$, $b_{\text{orth}} = a_{\text{hex}}$, $c_{\text{orth}} = a_{\text{hex}} \sqrt{3}$, et les relations entre les positions cristallographiques dans NiAs et MnP sont les suivantes :



- Fig. 2 - Représentations de NiAs orthohexagonal (a) et de MnP (b)



NiAs				MnP			
	x	y	z		x	y	z
4 Ni en 4c	0	1/4	1/4	4 Mn en 4c	0,05	1/4	0,20
4 As en 4c	1/4	1/4	7/12	4 P en 4c	0,19	1/4	0,57

Les projections des deux structures sur le plan (010) sont données sur les figures 2a et 2b.

L'empilement de l'élément X reste comme dans NiAs de type ABAB, mais déformé, sans modification des coordinences respectives du métal T et de l'élément X. La coordinence métal-métal, qui était égale à 2 dans NiAs, devient 4 dans MnP : en effet, dans la direction $[100]$ se développe la chaîne régulière, presque linéaire, identique à celle existant dans NiAs, chaîne créée par des octaèdres (MnP_6) à faces communes ; suivant $[001]$, apparaît une autre chaîne régulière en zigzag, créée par des octaèdres (MnP_6) à arêtes communes, et qui se développe parallèlement à l'axe b.

Nous appellerons, pour la suite de l'exposé, chaîne type I la chaîne de type NiAs, chaîne type II la chaîne régulière en zigzag parallèle à b. Ces deux chaînes sont situées dans des plans perpendiculaires.

En outre, la déformation peut conduire, surtout pour les phosphures, à la formation d'une chaîne P-P se développant indéfiniment suivant l'axe b (24).

Récemment, H.F. FRANZEN et Al. (25), K. SELTE et A. KJEKSHUS (26) ont étudié les différences structurales entre NiAs et MnP ; ainsi, certains arséniures, tels CrAs, CoAs par exemple, présentent la structure orthorhombique B31 à basse température, et la structure hexagonale B8₁ à haute température.

Les composés TX, de structure type MnP, contrairement à ceux de type NiAs, sont stoechiométriques.

III - STRUCTURES WC ET TiP

Les structures WC et TiP dérivent de la structure NiAs par modification de l'empilement de l'élément non métallique (27) (28).

3.1 Structure WC (B_h)

Dans cette structure de groupe spatial $P\bar{6}m2$ (29), le carbone forme un réseau hexagonal simple AAAA dans lequel le tungstène occupe un seul des deux sites prismatiques. Le carbone est en coordination trigonale-prismatique de métal. Les positions atomiques sont :

$$W \quad (1a) \quad : \quad 0 \ 0 \ 0 \quad ; \quad C \quad (1d) \quad : \quad 1/3 \ 2/3 \ 1/2$$

Les composés de structure type WC peuvent présenter des liaisons métal-métal.

3.2 Structure TiP (B_i)

Dans la structure TiP, également hexagonale, de groupe spatial $P6_3/mmc$ (30), le phosphore présente un empilement ABACAB ; le titane occupe la position cristallographique (4f) avec $z = 0,1170$:

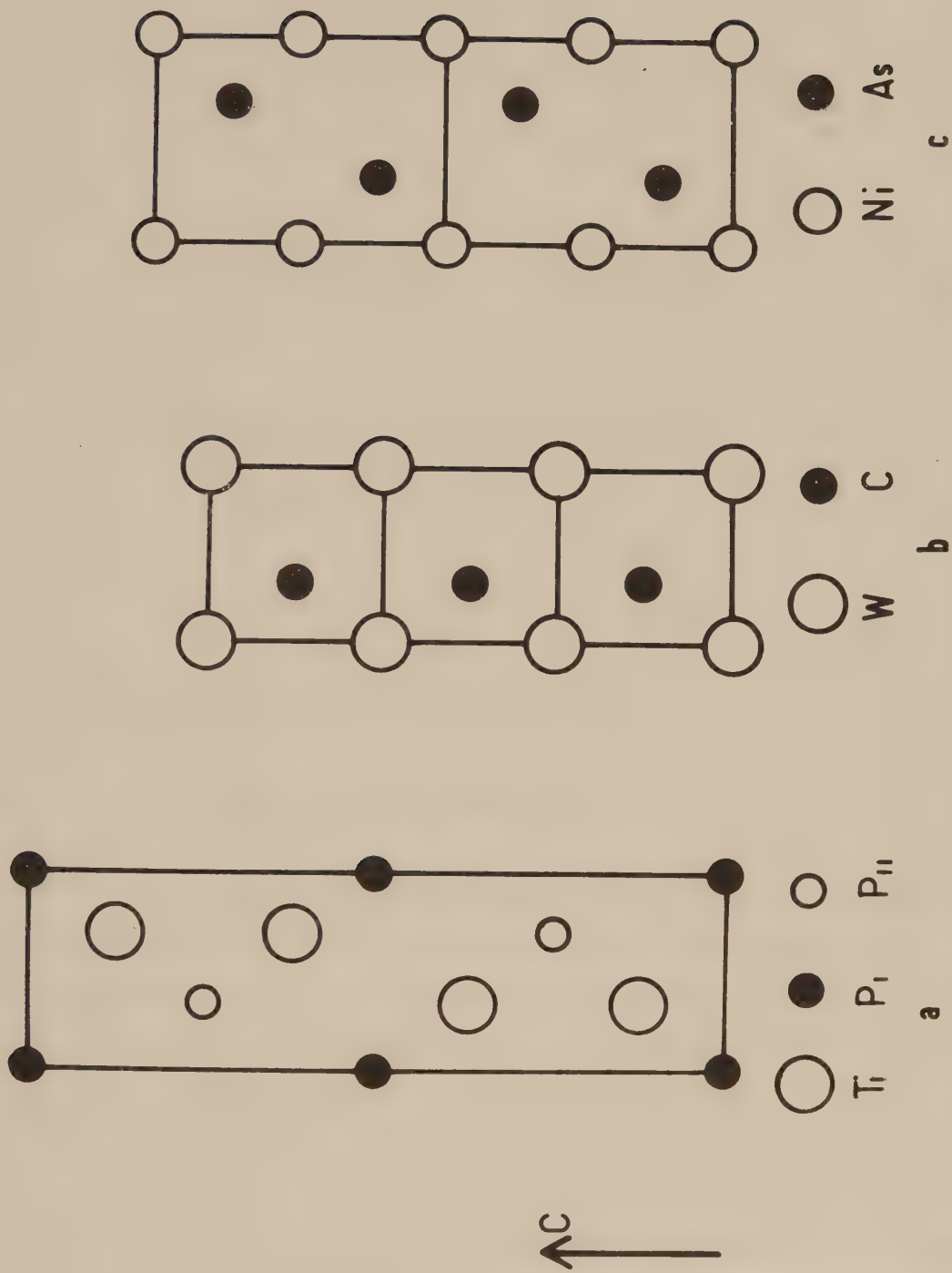
$$1/3 \ 2/3 \ z, \ 2/3 \ 1/3 \ \bar{z}, \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2+z, \ 1/3 \ 2/3 \ 1/2-z,$$

et le phosphore, les positions :

$$P_I \ (2a) : 0 \ 0 \ 0, \ 0 \ 0 \ 1/2 \quad P_{II} \ (2d) : 1/3 \ 2/3 \ 3/4, \ 2/3 \ 1/3 \ 1/4.$$

Le titane est en coordination octaédrique ($3 P_I + 3 P_{II}$), celle du phosphore P_I est octaédrique, celle du phosphore P_{II} est trigonale-prismatique.

Les liaisons métal-métal n'existent pas dans la structure TiP. Les projections des structures TiP, WC et NiAs sur le plan $(11\bar{2}0)$ sont comparées sur la figure 3.



– Fig. 3 – Structures $TiP(a)$, $WC(b)$ et $NiAs(c)$: projections sur le plan $(11\bar{2}0)$ –

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

Mo-As, W-As, Mo-P et W-P.

I - ETUDE DES SYSTEMES Mo-As et W-As

1.1 Données bibliographiques

Les systèmes binaires molybdène-arsenic et tungstène-arsenic ont fait l'objet de nombreuses études. Dès 1923, W. GUERTLER signale l'existence des composés MoAs_2 et WAs_2 (31), confirmée par E. HEINERTH et W. BILTZ en 1931 (32). En 1948, J.L. ANDRIEUX et G. WEISS (33) annoncent l'obtention, par méthode électrolytique, de MoAs et de WAs .

En 1964, H. BOLLER et H. NOWOTNY (34) signalent l'existence de MoAs_2 , Mo_4As_5 , MoAs , Mo_5As_4 d'une part, et de WAs_2 , W_4As_5 , W_2As d'autre part ; les indexations des diagrammes X de ces phases et les structures de MoAs et Mo_5As_4 sur poudre dont données. La même année, F. HULLIGER annonce l'isotypie de

TABLEAU I-1

Données cristallographiques des arséniures de molybdène et de tungstène

Phase	Symétrie	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Références
Mo_5As_4	quadratique	I4/m	9,600(6)		3,278(4)		34, 37, 38
MoAs	orthorhombique non confirmé	Pnma	5,989	3,368	6,417		34 37, 38
Mo_2As_3	monoclinique	C2/m	13,339(2) 16,061(2)	3,240(2) 3,235(4)	9,628(2) 9,643(2)	124,52(2) 136,74(2)	37 38
MoAs_2	monoclinique	C2	9,071(2)	3,299(9)	7,719(2)	119,37(2)	37, 38
W_2As_3	monoclinique	C2/m	13,346(2) 15,966(1)	3,278(2) 3,279(1)	9,599(2) 9,599(1)	124,80(3) 136,65(6)	37 38
WAs_2	monoclinique	C2	9,085(2)	3,318(2)	7,690(2)	119,52(3)	37, 38

MoAs_2 et WAs_2 avec NbAs_2 (35).

En 1965, les déterminations structurales sur monocristal de MoAs_2 et d'un nouvel arséniure formulé : " $\text{Mo}_{0,4}\text{As}_2$ " sont effectuées par A. BROWN (36). En 1966, J.B. TAYLOR, L.D. CALVERT et M.R. HUNT (37) d'une part, et P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN (38) d'autre part, étudiant les systèmes Mo-As et W-As à partir d'éléments purs, montrent de façon univoque et définitive que seules existent les phases MoAs_2 , WAs_2 , Mo_2As_3 , W_2As_3 et Mo_5As_4 ; les autres phases précédemment annoncées n'apparaissent sans doute que par la présence d'impuretés ou par suite d'erreurs sur les compositions : ainsi, Mo_4As_5 et W_4As_5 sont en réalité Mo_2As_3 et W_2As_3 .

Les données cristallographiques de ces binaires sont rassemblées dans le tableau I-1.

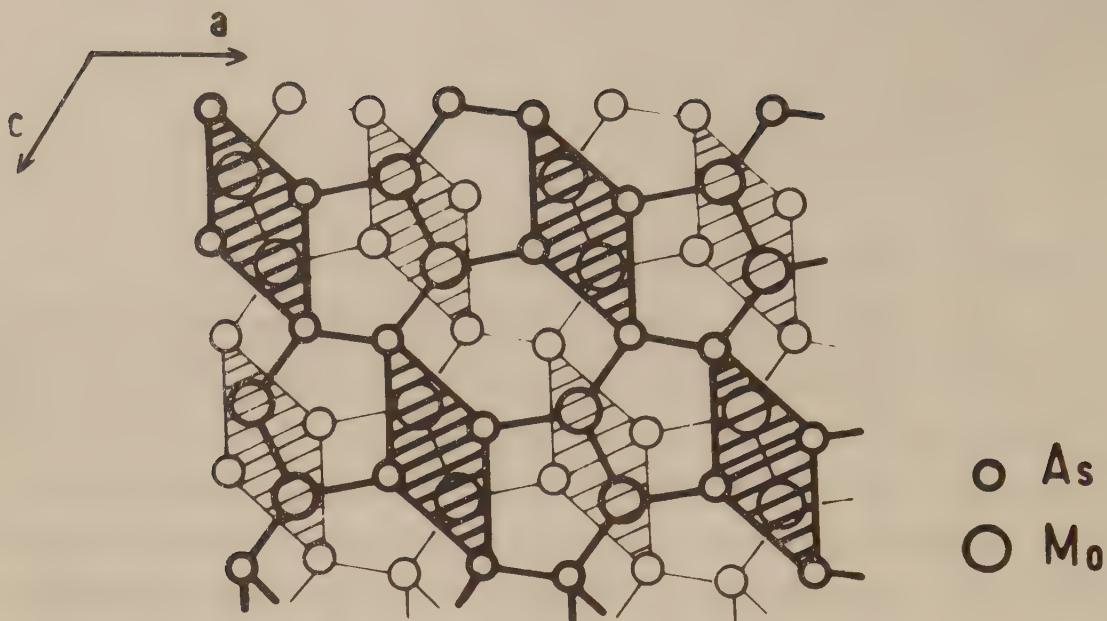
1.2 Données structurales

Nous allons présenter succinctement les environnements et le comportement du molybdène et du tungstène dans ces arséniures binaires.

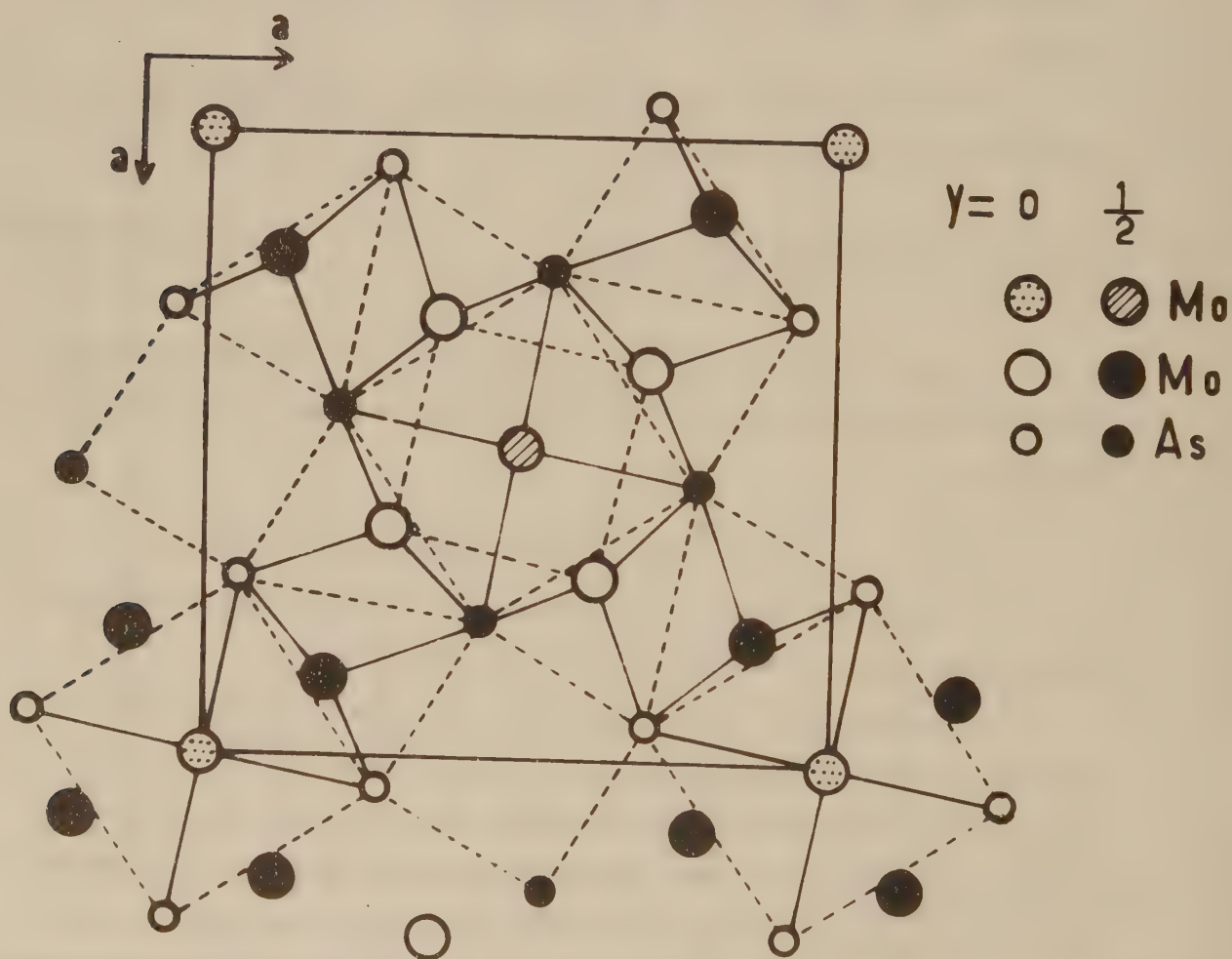
1.2.1 Structures de MoAs_2 et de WAs_2

MoAs_2 et WAs_2 sont isotypes de NbAs_2 dont la structure a été réalisée par S. FURUSETH et A. KJEKSHUS (39).

A. BROWN a déterminé sur monocristal les positions cristallographiques du molybdène et de l'arsenic dans MoAs_2 (36). Le molybdène y présente une coordinence 8-prismatique d'arsenic : il est situé dans un prisme à base triangulaire d'arsenic avec deux autres atomes As à l'extérieur de deux des faces rectangulaires de ce prisme. La dernière face permet de relier deux à deux ces prismes ce qui conduit à l'existence de paires Mo-Mo ($2,98 \overset{\circ}{\text{Å}}$) ; en outre, apparaissent des paires As-As ($2,41 \overset{\circ}{\text{Å}}$), comme le montre la figure 4.



_ Fig.4 _ Structure MoAs_2
Projection sur le plan (010)



_ Fig.5 _ Structure Mo_5As_4
Projection sur le plan (001)

1.2.2 Structure de Mo_5As_4

La structure de Mo_5As_4 est isotype de Ti_5Te_4 dont l'étude structurale a été réalisée par F. GRONVOLD, A. KJEKSHUS et F. RAAUM (40). Dans cette structure étudiée, sur poudre par H. BOLLER et H. NOWOTNY (34) et par H. KANDLER et B. REISS (41), puis sur monocristal par P. JENSEN et A. KJEKSHUS (42), il y a deux types de molybdène : l'un Mo_I est en site carré plan d'arsenic, le second Mo_II occupe tous les sites pyramidaux ; ces pyramides mettent en commun une arête, ce qui conduit à la formation de chaînes en zigzag Mo_II - Mo_II (3,098 Å). De plus, le molybdène Mo_I est situé au centre d'un motif cubique (Mo_II)₈, avec des liaisons Mo_I - Mo_II de 2,790 Å, ce qui constitue un groupement Mo_9 se développant indéfiniment suivant l'axe c.

Les distances arsenic-arsenic sont, dans Mo_5As_4 , supérieures à 3,25 Å. La projection de la structure est donnée sur la figure 5.

1.2.3 Structure de Mo_2As_3 et de W_2As_3

Les structures de Mo_2As_3 et de W_2As_3 ont été réalisées par P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN (43).

Dans Mo_2As_3 , les atomes Mo_I , Mo_II sont en sites octaédriques déformés d'arsenic ; la structure peut se décrire à partir de la juxtaposition d'octaèdres ($\text{Mo}_\text{I}\text{As}_6$) ou ($\text{Mo}_\text{II}\text{As}_6$) reliés entre eux par une arête, entraînant la formation de deux types de chaînes en zigzag se développant parallèlement à l'axe b :

$$\text{chaîne } \text{Mo}_\text{I}-\text{Mo}_\text{I} = 2,940 \text{ Å} \quad ; \quad \text{chaîne } \text{Mo}_\text{II}-\text{Mo}_\text{II} = 2,955 \text{ Å}$$

De plus, apparaissent des paires As_III - As_III (2,445 Å) provenant de la déformation des plans d'arsenic.

L'arséniure W_2As_3 , de même structure que Mo_2As_3 , comporte également deux chaînes tungstène-tungstène :

chaîne $W_I - W_I = 2,934 \text{ \AA}$; chaîne $W_{II} - W_{II} = 2,888 \text{ \AA}$

L'étude comparative entre $Ni_x Mo_2 As_3$ et $Mo_2 As_3$ sera examinée au chapitre IX, IIème Partie. Nous avons repris l'étude structurale de $Mo_2 As_3$ et confirmons les résultats de P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN.

1.3 Stabilisation du binaire MoAs

Nos essais de préparation de MoAs par synthèse directe, entre 550° C et 1200° C , se sont révélés infructueux, quels que soient la durée de réaction et les traitements thermiques ; nous avons toujours obtenu des mélanges $MoAs_2 + Mo_5 As_4 + Mo$ en-dessous de 750° C , et $Mo_5 As_4 + Mo_2 As_3$ au-dessus de cette température. Des essais de transport par l'iode n'ont également pas permis d'obtenir MoAs.

Nos résultats confirment donc les travaux de J.B. TAYLOR et Al. (37) et de P. JENSEN et Al. (38).

Cependant, il est connu que l'arsenic commercial comporte du fer en impuretés : nous avons pensé que la présence de cet élément pouvait stabiliser MoAs, ce qui expliquerait les résultats de H. BOLLER et H. NOWOTNY (34).

1.3.1 Stabilisation par substitution du molybdène par le fer

La limite supérieure de la solution solide FeAs-MoAs a la composition $Fe_{0,05} Mo_{0,95} As$ (cf. Chapitre I, IIème Partie) : cette phase nouvelle, résultant de la substitution du molybdène par le fer, présente un diagramme de diffraction X identique à celui proposé pour MoAs (34) ; elle s'indexe dans une maille orthorhombique (B31), de paramètres $a = 5,979 \text{ \AA}$, $b = 3,363 \text{ \AA}$, $c = 6,412 \text{ \AA}$; la densité calculée 8,70 et la densité observée 8,55 conduisent à un nombre de mo-

tifs par maille $Z = 4$. Son diagramme X est donné dans le tableau A-3 en annexe.

1.3.2 Stabilisation par substitution de l'arsenic par le phosphore

La substitution de 10 % d'atomes d'arsenic par le phosphore conduit également à "MoAs" stabilisé. En effet, la phase $\text{MoAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$, préparée à 1000°C , présente les mêmes caractéristiques cristallographiques que $\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$: la maille est orthorhombique (B31) $a = 5,958 \text{ \AA}$, $b = 3,353 \text{ \AA}$, $c = 6,393 \text{ \AA}$.

La substitution de l'arsenic par le phosphore, pour stabiliser une phase orthorhombique (B31) a déjà été réalisée sur le binaire MnAs : la phase $\text{MnAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ présente en effet la symétrie orthorhombique de type MnP, alors que MnAs est hexagonal de type NiAs à la température ambiante ; un effet de pression sur MnAs conduit d'ailleurs au même résultat (cf. Chapitre VIII, IIème Partie).

Des essais de stabilisation de MoAs par effet de pression n'ont par contre pas abouti (25 Kbars à 950°C).

1.4 Essais de stabilisation de WAs et de W_2As

Dans le système W-As, l'existence de ces deux binaires n'ayant pas été confirmée par la suite, nous nous sommes intéressés, comme pour "MoAs", à leur stabilisation, soit par le fer, soit par le phosphore.

1.4.1 Par substitution du tungstène par le fer

Dans les solutions solides MAs-WAs (M : élément 3d), la phase la plus riche en tungstène a la composition $\text{Fe}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{As}$ et présente la structure (B31) ; la stabilisation du binaire WAs n'est donc pas possible par cette méthode. Il en est de même pour le binaire W_2As .

1.4.2 Par substitution de l'arsenic par le phosphore

La stabilisation de WAs par remplacement de l'arsenic par le phosphore n'a pu être réalisée. L'étude du système WAs-WP, à 1000° C, conduit à la phase limite de composition $WAs_{0,1}P_{0,9}$, de structure B31, de paramètres $a = 5,755 \text{ \AA}$, $b = 3,271 \text{ \AA}$, $c = 6,240 \text{ \AA}$. Avec W_2As , la substitution n'a pas été possible.

Cependant, lors de cette étude, pour les mélanges de composition " $WAs_{0,5}P_{0,5}$ " et " $W_2As_{0,5}P_{0,5}$ ", les diagrammes X ont révélé, en plus des raies caractéristiques des binaires W_2As_3 , WP et de W, des raies supplémentaires correspondant à la présence d'une phase nouvelle ; cette phase a été préparée pure pour la composition $W_5As_{2,5}P_{1,5}$.

1.4.3 Etude radiocristallographique du nouvel arséniophosphure $W_5As_{2,5}P_{1,5}$

Le nouvel arséniophosphure de tungstène $W_5As_{2,5}P_{1,5}$ est isotype de Mo_5As_4 et son diagramme X s'indexe dans une maille quadratique, de groupe spatial I4/m, avec les paramètres $a = 9,494 \text{ \AA}$ et $c = 3,258 \text{ \AA}$; les densités calculée : 13,04 et observée : 12,38 conduisent à un nombre de motifs par maille $Z = 2$. Le diagramme X de cette phase est comparé à celui de Mo_5As_4 dans le tableau A-4 en annexe.

Dans ce composé, le tungstène occupe probablement les positions (2a) et (8h) du groupe I4/m, l'arsenic et le phosphore, en répartition statistique, occupant les positions (8h). Rappelons que, pour Mo_5As_4 , les positions atomiques trouvées étaient les suivantes :

		x	y	z
Mo_I	(2a)	0	0	0
Mo_{II}	(8h)	0,2986	0,3781	0
As	(8h)	0,0564	0,2860	0

1.5 Conclusion

Nous avons pu stabiliser l'arséniure "MoAs" par deux types de substitution : soit celle du molybdène par le fer, soit celle de l'arsenic par le phosphore. La première phase $\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$ correspond à l'arséniure MoAs décrit par H. BOLLER et H. NOWOTNY, la dernière a la composition : $\text{MoAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$; nous avons, en outre, révélé un nouvel arséniophosphure : $\text{W}_5\text{As}_{2,5}\text{P}_{1,5}$, isotype de Mo_5As_4 .

Aux quatre arséniures de molybdène MoAs_2 , Mo_2As_3 , "MoAs" et Mo_5As_4 correspondent structuralement les arséniures ou arséniophosphures de tungstène WAs_2 , W_2As_3 , $\text{WAs}_{0,1}\text{P}_{0,9}$ et $\text{W}_5\text{As}_{2,5}\text{P}_{1,5}$. Dans les composés "MoAs" et Mo_5As_4 , le remplacement du molybdène par le tungstène, de rayons métalliques pourtant voisins ($r_{\text{Mo}} = 1,37 \text{ \AA}$ et $r_{\text{W}} = 1,38 \text{ \AA}$ en coordinence 8), nécessite une substitution très importante de l'arsenic par le phosphore.

N.B. Les rayons métalliques de V.M. GOLDSCHMIDT (44) en coordinences 12 et 8 et les rayons, d'après L. PAULING (45), de covalence tétraédrique pour l'arsenic et le phosphore, sont donnés, en annexe, dans les tableaux A-1 et A-2.

II - ETUDE DES SYSTEMES Mo-P et W-P

2.1 Données bibliographiques

Les premiers travaux sur les deux systèmes Mo-P et W-P sont dus à H. HARTMANN et J. ORBAN (46), J.L. ANDRIEUX et M. CHENE (47) puis J.F. FALLER et Al. (48) qui concluent à l'existence des phosphures : Mo_3P , WP , βWP_2 et MoP_2 ; leurs caractéristiques cristallographiques ont été données par N. SCHÖNBERG (49),

TABLEAU I-2

Données cristallographiques des phosphures de molybdène et de tungstène

Phase	Symétrie	Groupe spatial	a(Å) [°]	b(Å) [°]	c(Å) [°]	β (°)	Références
Mo ₃ P	quadratique	I42m	9,794		4,827		52
Mo ₈ P ₅	monoclinique	Pm	9,399	3,209	6,537	109,59	56
Mo ₄ P ₃	orthorhombique	Pnma	12,428	3,158	20,440		53
MoP	hexagonal	P6m2	3,223		3,191		51
MoP ₂	orthorhombique	Cmc2 ₁	3,145	11,184	4,984		51
MoP ₄	monoclinique	C2/c	5,313(2)	11,139(7)	5,820(2)	110,64(4)	55
W ₃ P	quadratique	I42m	9,890		4,808		54
WP	orthorhombique	Pnma	5,717	3,238	6,219		49
α-WP ₂ (b.t)	monoclinique	C2	8,501(9)	3,167(2)	7,471(8)	119,20(4)	35
β-WP ₂ (h.t)	orthorhombique	Cmc2 ₁	3,166	11,161	4,973		51

K. BACHMAYER et Al. (50) et surtout par S. RUNDQVIST et T. LUNDSTRÖM (51) qui isolent en outre un nouveau phosphure Mo_4P_3 .

Les structures de WP (B_{31}), de MoP (B_h) et de MoP_2 ont été déterminées sur poudre (49) (51), celles de Mo_3P et Mo_4P_3 sur monocristal (52) (53).

Les binaires W_3P et $\alpha\text{-WP}_2$ ont été préparés ultérieurement (54) (35).

Récemment, W. JEITSCHKO et P.C. DONOHUE obtiennent par pression MoP_4 (55) et T. JOHNSON réalise la structure de Mo_8P_5 , phase de haute température (56). Les caractéristiques cristallographiques de ces phosphures sont rassemblées dans le tableau I-2.

2.2 Données structurales

Les études structurales concernent essentiellement les phosphures de molybdène, les phosphures de tungstène leur étant isotypes.

2.2.1 Caractéristiques structurales de Mo_3P , Mo_4P_3 , Mo_8P_5 et MoP_4

Dans les structures Mo_3P , Mo_4P_3 et Mo_8P_5 , le nombre de positions atomiques occupées par le molybdène est très important : dans Mo_3P , trois types d'atomes, dans Mo_4P_3 , huit, et dans Mo_8P_5 , huit également.

Les coordinences du molybdène sont en général de quatre phosphores (site tétraédrique), cinq phosphores (site pyramidal, site bipyramidal à base triangulaire) ou six phosphores (site octaédrique). Les distances métal-métal y sont comprises entre 2,84 Å et 3,28 Å, sauf dans Mo_3P où existe une liaison très courte : paire $\text{Mo}_I\text{-Mo}_I$ (2,565 Å).

Dans ces trois structures, les distances P-P sont très longues, supérieures à 3 Å, contrairement aux liaisons courtes P-P de 2,21 Å

qui existent dans MoP_4 : les atomes de molybdène y sont situés dans des octaèdres (MoP_6) à arêtes communes et forment des chaînes Mo-Mo.

2.2.2 Structure de MoP_2

Nous en donnons une description détaillée qui nous sera utile ultérieurement (chapitre X, IIème Partie).

Les paramètres et le nombre de motifs par maille de MoP_2 sont présentés dans le tableau I-2 : la détermination structurale, dans le groupe $\text{Cmc}2_1$, conduit à un seul type de molybdène et deux types de phosphore P_I et P_II (51) ; les positions atomiques sont les suivantes :

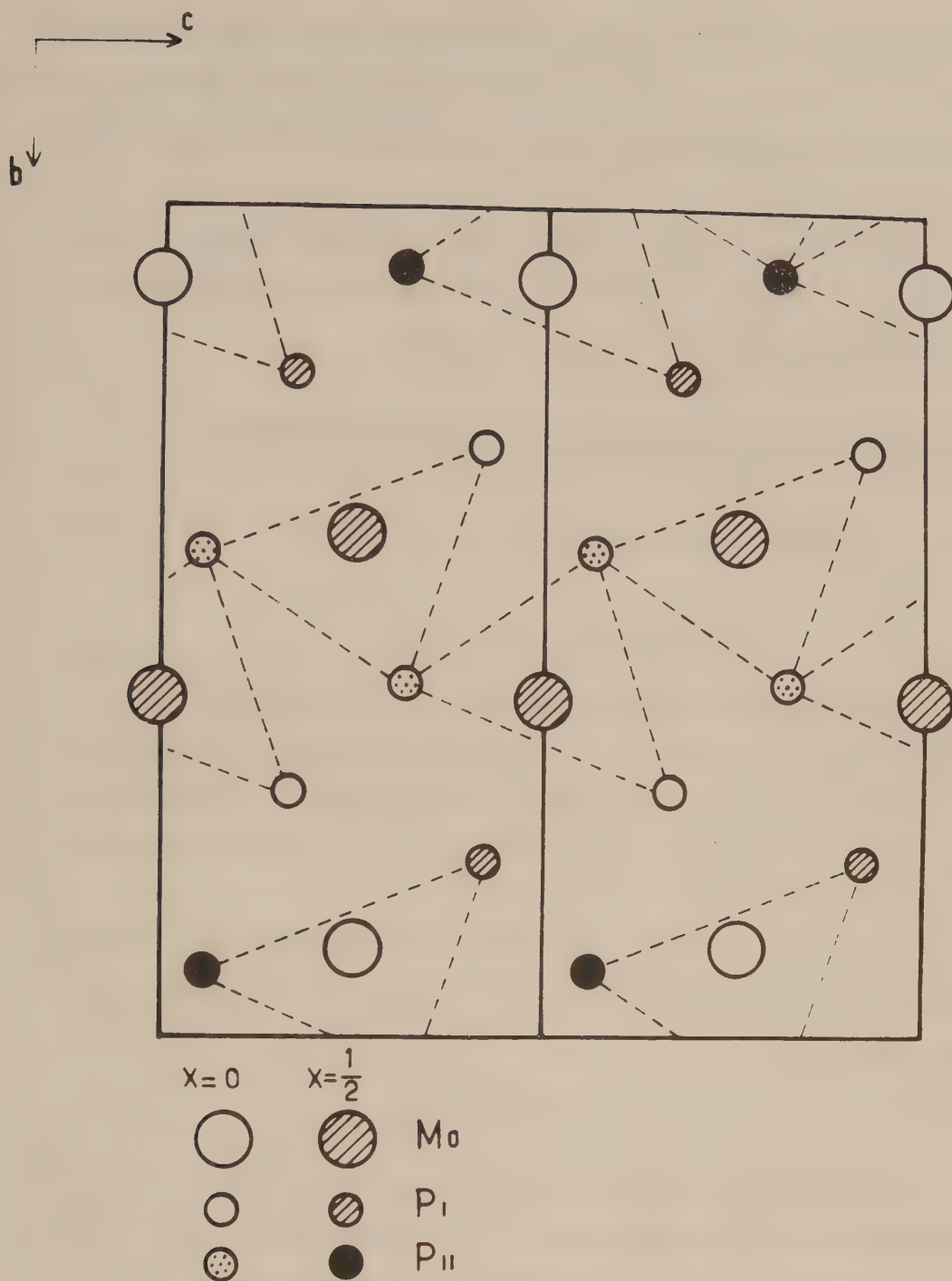
		x	y	z
4 Mo	(4a)	0	0,0934	0
4 P_I	(4a)	0	0,2941	0,8031
4 P_II	(4a)	0	0,4269	0,1217

La projection de la structure sur le plan (100) est donnée sur la figure 6. Le molybdène occupe un site 7-prismatique de phosphore ; les distances molybdène-phosphore sont très courtes ($2,49 \text{ \AA}$) et correspondent à la somme du rayon métallique du molybdène en coordinence 12 ($1,40 \text{ \AA}$) et du rayon covalent tétraédrique du phosphore ($1,10 \text{ \AA}$) ; par contre, les distances Mo-Mo y sont longues : $3,145 \text{ \AA}$ et $3,251 \text{ \AA}$.

La caractéristique fondamentale de cette structure est l'existence de paires phosphore-phosphore $\text{P}_\text{I}-\text{P}_\text{II}$ très courtes ($2,17 \text{ \AA}$), comme dans le composé FeP_2 de type marcasite (57).

2.2.3 Structure de MoP

MoP, dont la structure a été déterminée sur poudre, est de symétrie hexagonale, groupe spatial $\text{P}\bar{6}\text{m}2$ et isotype de WC (B_h) (51).



- Fig6 - Structure MoP_2 : Projection sur le plan (100) -

Le molybdène et le phosphore occupent donc des sites prismatiques : les distances Mo-P sont très courtes ($2,451 \text{ \AA}$) ; par contre, il n'existe ni liaison Mo-Mo ($3,191 \text{ \AA}$), ni liaison P-P ($3,191 \text{ \AA}$ également).

La structure de MoP, identique à celle de WC, est donnée sur la figure 3 dans les rappels cristallographiques. Son diagramme X est présenté en annexe dans le tableau A-5.

III - ETUDES STRUCTURALES DE "MoAs" ET DE WP

3.1 Structure de "MoAs"

3.1.1 Rappels structuraux

La structure de MoAs a été déterminée sur poudre par H. BOLLER et H. NOWOTNY d'une part (34), par H. KANDLER et B. REISS d'autre part (41) : elle est de type MnP. Toutefois, ces données ne permettent pas de connaître avec précision la longueur des différentes liaisons.

Nous avons donc effectué une étude structurale de "MoAs", sur monocristal, pour connaître, de façon précise, les distances métal-métal.

3.1.2 Obtention d'un monocristal

L'étude de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ (chapitre I, IIème Partie) montre qu'elle admet, à $\theta = 1050^\circ \text{ C}$, la composition limite : $\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$; celle-ci varie avec la température de synthèse en s'écartant de la composition MoAs. La préparation de monocristaux par synthèse directe exige une température plus élevée ($\theta = 1250^\circ \text{ C}$) pour laquelle la composition limite est $\text{Fe}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$.

Les résultats cristallographiques sont les suivants : la maille est orthorhombique, avec les paramètres :

$$a = 5,977(3) \text{ \AA} \quad b = 3,364(2) \text{ \AA} \quad c = 6,400(3) \text{ \AA} \quad V = 128,68 \text{ \AA}^3$$

$$d_{\text{cal}} = 8,72 \quad d_{\text{obs}} = 8,53 \quad Z = 4.$$

Le groupe de Laue est mmm, les groupes spatiaux possibles sont Pnma centrosymétrique ou Pn2₁a non centrosymétrique, compatibles avec les extinctions systématiques observées : 0kl $k+l = 2n+1$; hk0 $h = 2n+1$.

3.1.3 Enregistrement des intensités

Un monocristal de dimensions (0,07 x 0,06 x 0,06 mm) ($\mu R = 1,25$) a été enregistré sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, avec les limites d'enregistrement suivantes :

$$-6 \leq h \leq +6 \quad 0 \leq k \leq +4 \quad 0 \leq l \leq +7$$

soit 432 réflexions mesurées. Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation, 388 plans ont été conservés et moyennés. Les positions atomiques, dans le groupe Pnma, ont été affinées pour 208 réflexions indépendantes non nulles.

3.1.4 Résolution structurale

La détermination de la composition du pseudo-atome ($\text{Fe}_{\text{x}}\text{Mo}_{1-\text{x}}$) sur la position cristallographique du métal a abouti, en considérant un écart-type de 2σ , aux valeurs limites $0,23 > x > 0,17$. L'affinement dans le groupe Pn2₁a ne s'est pas révélé significatif et la structure est décrite dans le groupe centrosymétrique Pnma ($R = 0,055$, $R_{\text{H}} = 0,063$). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont rassemblés dans le tableau I-3.

Les paramètres du monocristal ($\text{Fe}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}$)As sont du même ordre de grandeur que ceux de la poudre de composition limite ($\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}$)As : $a = 5,979(3) \text{ \AA}$, $b = 3,362(2) \text{ \AA}$, $c = 6,412(4) \text{ \AA}$. Il apparaît, dès lors, que les distances interatomiques doivent être sensiblement de même valeur dans le monocristal étudié et dans la

TABLEAU I-3

Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes
et distances interatomiques dans "MoAs"

Mo	x	0,0101 (3)	As	x	0,1920 (3)
	1/4			1/4	
	z	0,1869 (3)		z	0,5700 (3)
	B	0,38 (6)		B	0,50 (8)
Mo ₃ -Mo ₄		2,927	As ₃ -As ₄		2,983
Mo ₁ -Mo ₃		3,096	As ₄ -As ₁ = As ₂ -As ₃		3,681
Mo ₁ -Mo ₂₁		4,348	As ₄ -As ₂		3,774
* Mo ₃ -As ₂ = Mo ₃ -As' ₂		2,561(2)	As ₁ -As ₂		4,146
Mo ₃ -As ₄ = Mo ₃ -As' ₄		2,590(2)			
Mo ₃ -As ₁		2,514(2)			
Mo ₃ -As ₃		2,682(2)			

*Les numéros d'atomes sont donnés sur la figure 7, le signe ' représente une translation de la position de [010] ou [0 $\bar{1}$ 0].

TABLEAU I-4

Equations des plans moyens dans "MoAs"

Atomes constituant le plan	Equation	Distances des atomes (Å)
As ₅ -As ₄ -As ₁ -As ₆ - As ₇ -As ₁₀ Plan moyen A	0,998X - 0,019Z - 1,395 = 0	As ₅ -0,221 As ₆ 0,322 As ₄ 0,437 As ₇ -0,429 As ₁ 0,314 As ₁₀ 0,206
As ₈ -As ₃ -As ₂ -As ₃₁ - As ₉ -As ₁₁ Plan moyen B	0,998X + 0,019Z + 4,563 = 0	As ₈ 0,198 As ₃₁ -0,317 As ₃ -0,436 As ₉ 0,436 As ₂ 0,317 As ₁₁ -0,198

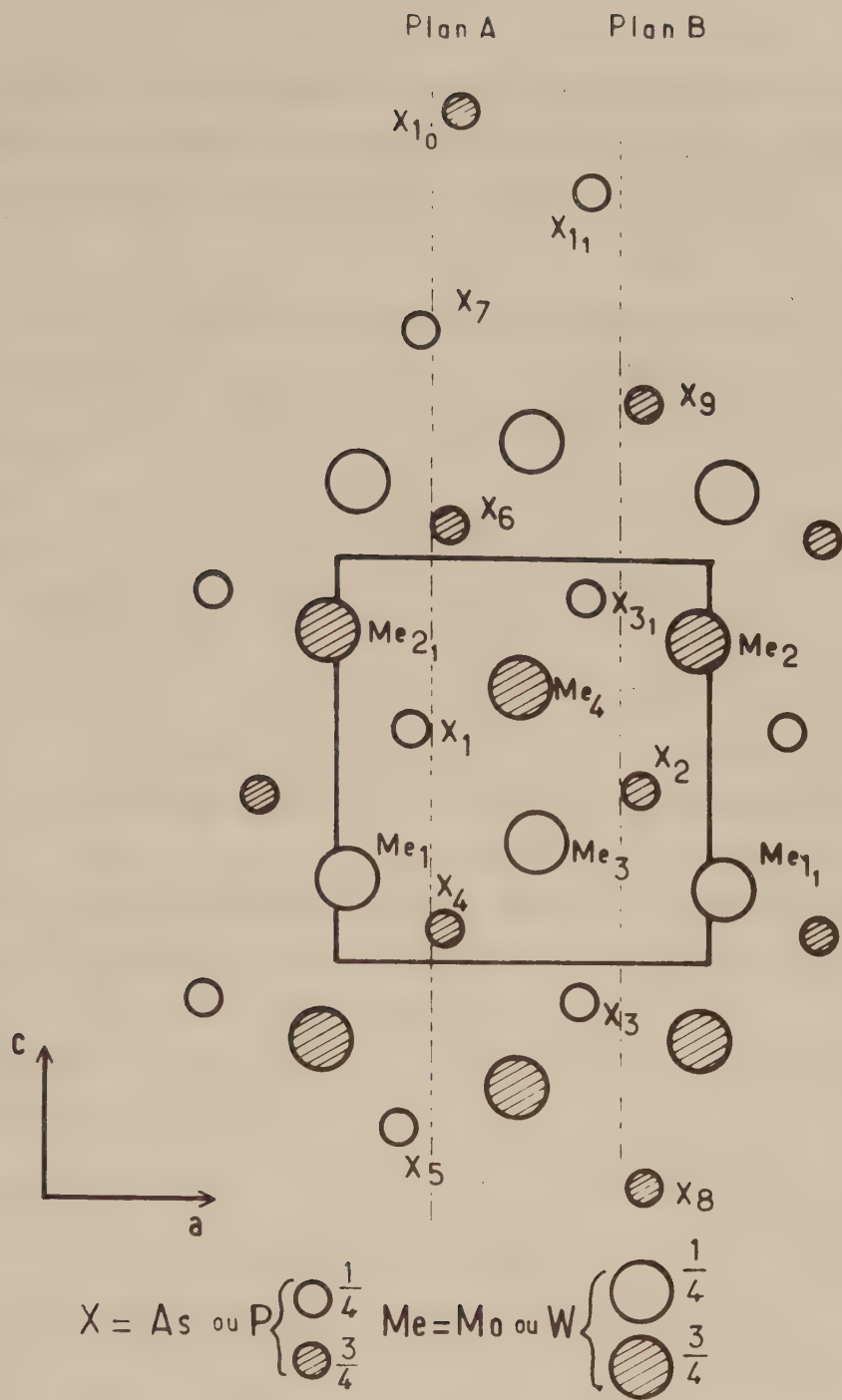


Figure 7

Projection des structures "MoAs" ou WP sur le plan (010)

poudre de composition limite très voisine de MoAs. Nous allons donc assimiler le pseudo-atome au molybdène et décrire la structure comme étant celle de "MoAs". La projection de la structure est donnée sur la figure 7.

Les tableaux I-3, I-4 et I-5 présentent les distances inter-atomiques, les équations des plans moyens de l'empilement ABAB d'arsenic et les principaux angles de valence .

TABLEAU I-5

Principaux angles de valence dans "MoAs".

$\text{Mo}_1-\text{Mo}_3-\text{Mo}_{11}$	149°75	$\text{As}_1-\text{Mo}_3-\text{As}_3$	154°77 (7)
$\text{Mo}_3-\text{Mo}_4-\text{Mo}'_3$	70°15	$\text{As}_4-\text{As}_3-\text{As}'_4$	68°64
$\text{As}_4-\text{Mo}_3-\text{As}'_2$	157°85 (5)	$\text{As}_4-\text{As}_1-\text{As}'_4$	54°38
$\text{As}_4-\text{Mo}_3-\text{As}'_4$	80°99 (5)	$\text{As}_2-\text{As}_1-\text{As}'_2$	47°87
$\text{As}_2-\text{Mo}_3-\text{As}'_2$	82°10 (5)	$\text{As}_2-\text{As}_3-\text{As}'_2$	54°38

3.2 Structure de WP

3.2.1 Rappels bibliographiques

La seule étude structurale a été réalisée, sur poudre, par N. SCHÖNBERG (49) ; toutefois, les valeurs des positions atomiques ne sont pas conformes aux prévisions de K. SELTE et A. KJEKSHUS concernant la structure type MnP (26).

Selon ces auteurs., la coordonnée atomique z du métal doit être telle que $0,181 < z < 0,195$ pour que la structure type MnP puisse exister ; or, dans l'étude de N. SCHÖNBERG, $z = 0,175$, ce qui conduit à une chaîne W-W dans laquelle $d(\text{W}-\text{W}) = 2,713 \text{ \AA}$, distance

plus courte que dans le métal ($2,741 \text{ \AA}$). Aussi nous avons repris cette étude structurale, sur monocristal, pour préciser la valeur des distances W-W. Le diagramme X de WP est donné en annexe, tableau A-6.

3.2.2 Détermination structurale

La structure de WP a été affinée sur un monocristal obtenu par synthèse directe à 1250° C , après enregistrement des taches de diffraction, sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4. Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

- maille orthorhombique : $a = 5,731(4) \text{ \AA}$ $b = 3,248(2) \text{ \AA}$ $c = 6,227(4) \text{ \AA}$
 $V = 115,91 \text{ \AA}^3$ $d_{\text{cal}} = 12,31$ $d_{\text{obs}} = 12,06$
 $Z = 4$
- dimensions du monocristal enregistré : $0,035 \times 0,035 \times 0,020 \text{ mm}$
 $(\mu R = 1,80)$
- limites d'enregistrement : $-11 \leq h \leq +11$ $0 \leq k \leq +6$ $-12 \leq l \leq +12$
- nombre de réflexions conservées pour la moyenne : 1147
- nombre de réflexions indépendantes : 387
- groupe spatial : Pnma
- $R = 0,080$ ($R_H = 0,083$).

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et les principaux angles de valence W-W sont rassemblés dans les tableaux I-6 et I-7, la projection de la structure est donnée sur la figure 7.

TABLEAU I-6

Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes
et distances interatomiques dans WP

W	x	0,0147 (2)	P	x	0,1833 (9)
	1/4			1/4	
	z	0,1885 (2)		z	0,5652 (9)
	B	0,06 (2)		B	0,31 (9)
W ₃ -W ₄		2,859	P ₃ -P ₄		2,777
W ₁ -W ₃		2,966	P ₄ -P ₁ = P ₂ -P ₃		3,594
W ₁ -W ₂₁		4,209	P ₄ -P ₂		3,675
W ₃ -P ₂ = W ₃ -P' ₂		2,497 (6)	P ₁ -P ₂		4,059
W ₃ -P ₄ = W ₃ -P' ₄		2,504 (6)			
W ₃ -P ₁		2,468 (8)			
W ₃ -P ₃		2,538 (9)			

TABLEAU I-7

Principaux angles de valence dans WP.

W ₁ -W ₃ -W ₁₁	150°07	P ₁ -W ₃ -P ₃	152°3 (2)
W ₃ -W ₄ -W' ₃	69°22	P ₄ -P ₃ -P' ₄	71°6
P ₄ -W ₃ -P' ₂	157°5 (2)	P ₄ -P ₁ -P' ₄	53°7
P ₄ -W ₃ -P' ₄	80°9 (2)	P ₂ -P ₁ -P' ₂	47°2
P ₂ -W ₃ -P' ₂	81°2 (2)	P ₂ -P ₃ -P' ₂	53°7

Les numéros d'atomes sont donnés sur la figure 7, le signe ' représente une translation de la position de $[010]$ ou $[0\bar{1}0]$. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

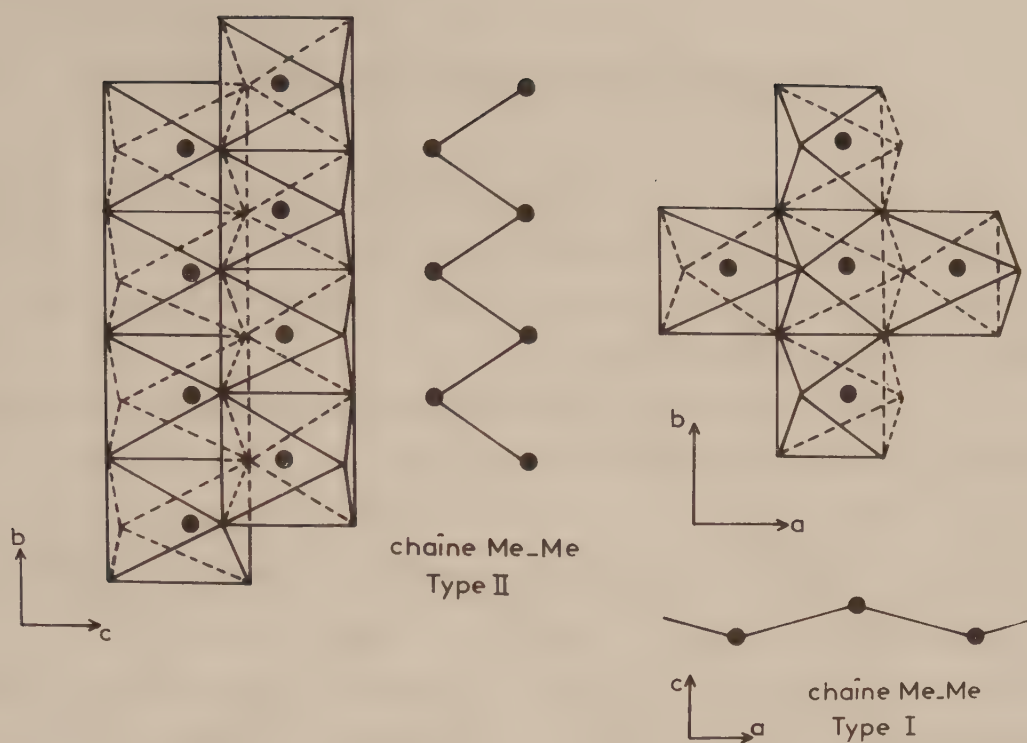


Figure 8 - Disposition des octaèdres (MoAs_6) ou (WP_6).

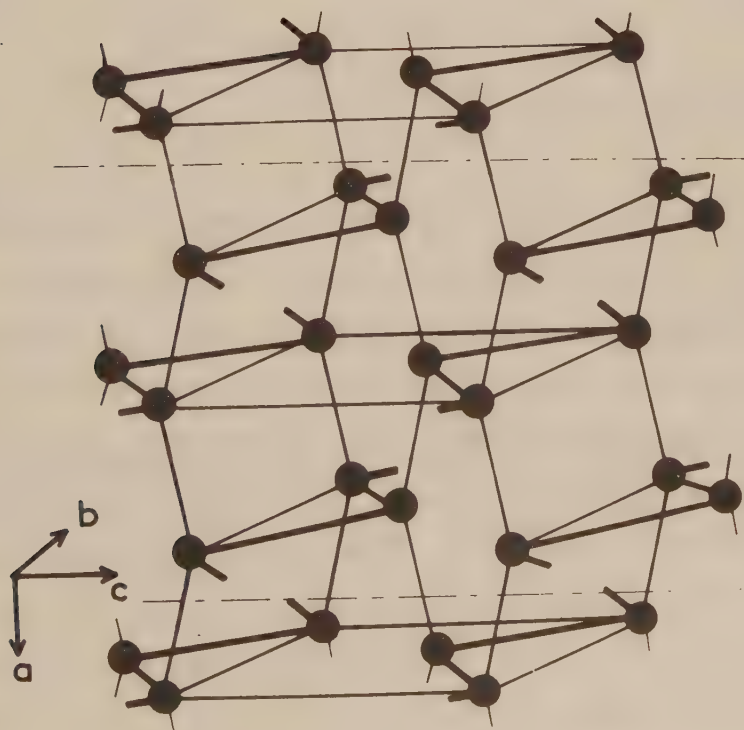


Figure 9 - Disposition des chaînes métal-métal dans "MoAs" ou WP.

3.3 Description structurale de "MoAs" et de WP

"MoAs" et WP cristallisent dans la structure type MnP (B31) : on peut donc les décrire comme la juxtaposition de chaînes d'octaèdres (MoAs_6) ou (WP_6) reliés par une face suivant la direction $[100]$ ou par une arête suivant $[001]$.

Dans la direction $[100]$ se développe une chaîne presque linéaire de type I : $\text{Mo-Mo} = 3,096 \text{ \AA}$, $\text{Mo-Mo-Mo} = 149^\circ 75$; $\text{W-W} = 2,966 \text{ \AA}$, $\text{W-W-W} = 150^\circ 07$. Suivant $[001]$, apparaît une chaîne de type II, régulière en zigzag, plus courte, qui se développe parallèlement à l'axe b : $\text{Mo-Mo} = 2,927 \text{ \AA}$, $\text{Mo-Mo-Mo} = 70^\circ 15$; $\text{W-W} = 2,859 \text{ \AA}$, $\text{W-W-W} = 69^\circ 22$. La figure 8 représente les octaèdres (MoAs_6) et (WP_6) avec les deux types de chaînes, la disposition de ces chaînes dans la maille est donnée figure 9.

3.4 Conclusion

La détermination structurale de "MoAs" et de WP montre que la plus courte distance métal-métal se trouve dans la chaîne de type II, et la plus longue dans la chaîne de type I, à l'inverse des structures type MnP des arséniures et phosphures d'éléments 3d. Ce type de chaîne métal-métal en zigzag est tout à fait caractéristique de la chimie de bas état d'oxydation du molybdène et du tungstène, comme le montre la figure 10, où nous comparons cette chaîne régulière à celles qui existent dans $\beta\text{-MoTe}_2$ et WTe_2 (6) ; les longueurs des liaisons Mo-Mo ou W-W sont tout à fait équivalentes dans ces deux types de composés.

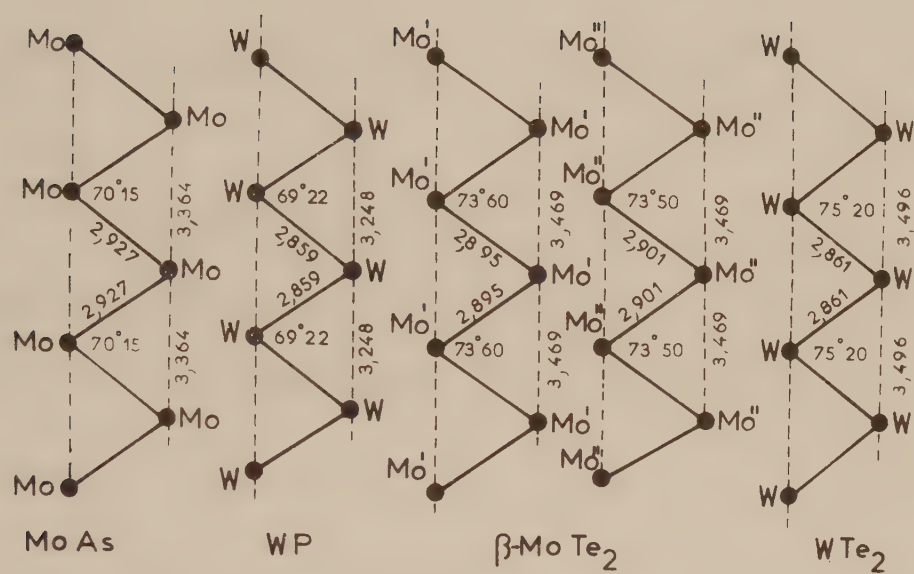


Figure 10

Comparaison des chaînes régulières en zigzag Mo-Mo ou W-W dans "MoAs", WP, β -MoTe₂ et WTe₂.

DEUXIEME PARTIE

SUBSTITUTION D'UN ELEMENT 3d

DANS LES ARSENIURES ET PHOSPHURES MX (M = 3d ; X = As, P)

PAR LE MOLYBDENE OU LE TUNGSTENE.

Les données radiocristallographiques sur les arséniures et phosphures 3d de formule MX sont rassemblées dans les tableaux II-1 et II-2 ; tous les binaires cristallisent dans l'un des trois types structuraux décrits précédemment : NiAs, MnP et TiP, sauf NiP, phase préparée à haute température (68), qui présente une structure orthorhombique particulière dont nous parlerons au chapitre IX de cette Partie.

Nous allons maintenant étudier la substitution d'un élément 3d dans les arséniures et phosphures par le molybdène ou le tungstène, conduisant, soit à des solutions solides, soit à des composés définis.

TABLEAU II-1

Données radiocristallographiques des arséniures 3d.

Phase	Structure-type	Groupe spatial	a(Å) °	b(Å) °	c(Å) °	c/b	Références
TiAs	TiP	P6 ₃ /mmc	3,647		12,305		50
VAs	MnP	Pnma	5,850(1)	3,362(1)	6,292(1)	1,872	58, 59
CrAs	MnP	Pnma	5,649(1)	3,461(1)	6,208(1)	1,794	60
MnAs	40° C > NiAs ≥ 125° C	P6 ₃ /mmc	3,715		5,721		61
	40° C < MnP < 125° C	Pnma	5,720	3,676	6,379	1,735	62
FeAs	MnP	Pnma	5,442(1)	3,373(1)	6,028(1)	1,787	63, 59
CoAs	MnP	{ Pnma Pn2 ₁ a	5,292(6)	3,458(2)	5,869(5)	1,697	64
			5,287(1)	3,489(1)	5,868(1)	1,682	65
NiAs	NiAs	P6 ₃ /mmc	3,615(2)		5,036(3)		66

TABLEAU II-2

Données radiocristallographiques des phosphures 3d.

Phase	Structure type	Groupe spatial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	c/b	Références
TiP	TiP	P6 ₃ /mmc	3,499(1)		11,700(6)		30
VP	NiAs	P6 ₃ /mmc	3,180(4)		6,224(3)		58
CrP	MnP	Pnma	5,362(2)	3,113(1)	6,018(2)	1,933	24
MnP	MnP	Pnma	5,258	3,172	5,918	1,866	24
FeP	MnP	{Pnma Pn2 ₁ a}	5,191	3,099	5,792	1,869	24
			5,193(1)	3,099(1)	5,792(1)	1,869	67
CoP	MnP	Pnma	5,077	3,281	5,587	1,703	24
NiP	NiP	Pbca	6,050	4,881	6,890		68

TABLEAU II-3

Paramètres des phases limites $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ en fonction de la température

Phase		Préparation à $t > 1050^\circ \text{C}$ trempe	Préparation à $t = 1050^\circ \text{C}$ refroidissement lent
$\text{Fe}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$	$\begin{matrix} \bullet \\ a(\text{\AA}) \\ \bullet \\ b(\text{\AA}) \\ \bullet \\ c(\text{\AA}) \\ \bullet \\ V(\text{\AA}^3) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5,977 \\ 3,364 \\ 6,400 \\ 128,68 \end{matrix} \quad (1250^\circ \text{C})$	$\begin{matrix} 5,927 \\ 3,370 \\ 6,372 \\ 127,27 \end{matrix}$
$\text{Fe}_{0,15}\text{Mo}_{0,85}\text{As}$	$\begin{matrix} \bullet \\ a(\text{\AA}) \\ \bullet \\ b(\text{\AA}) \\ \bullet \\ c(\text{\AA}) \\ \bullet \\ V(\text{\AA}^3) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5,973 \\ 3,364 \\ 6,399 \\ 128,57 \end{matrix} \quad (1200^\circ \text{C})$	$\begin{matrix} 5,944 \\ 3,370 \\ 6,386 \\ 127,92 \end{matrix}$
$\text{Fe}_{0,125}\text{Mo}_{0,875}\text{As}$	$\begin{matrix} \bullet \\ a(\text{\AA}) \\ \bullet \\ b(\text{\AA}) \\ \bullet \\ c(\text{\AA}) \\ \bullet \\ V(\text{\AA}^3) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5,975 \\ 3,365 \\ 6,403 \\ 128,74 \end{matrix} \quad (1150^\circ \text{C})$	$\begin{matrix} 5,952 \\ 3,367 \\ 6,392 \\ 128,10 \end{matrix}$
$\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{As}$	$\begin{matrix} \bullet \\ a(\text{\AA}) \\ \bullet \\ b(\text{\AA}) \\ \bullet \\ c(\text{\AA}) \\ \bullet \\ V(\text{\AA}^3) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5,976 \\ 3,364 \\ 6,405 \\ 128,76 \end{matrix} \quad (1120^\circ \text{C})$	$\begin{matrix} 5,960 \\ 3,366 \\ 6,400 \\ 128,39 \end{matrix}$
$\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$	$\begin{matrix} \bullet \\ a(\text{\AA}) \\ \bullet \\ b(\text{\AA}) \\ \bullet \\ c(\text{\AA}) \\ \bullet \\ V(\text{\AA}^3) \end{matrix}$		$\begin{matrix} 5,979 \\ 3,363 \\ 6,412 \\ 128,93 \end{matrix}$

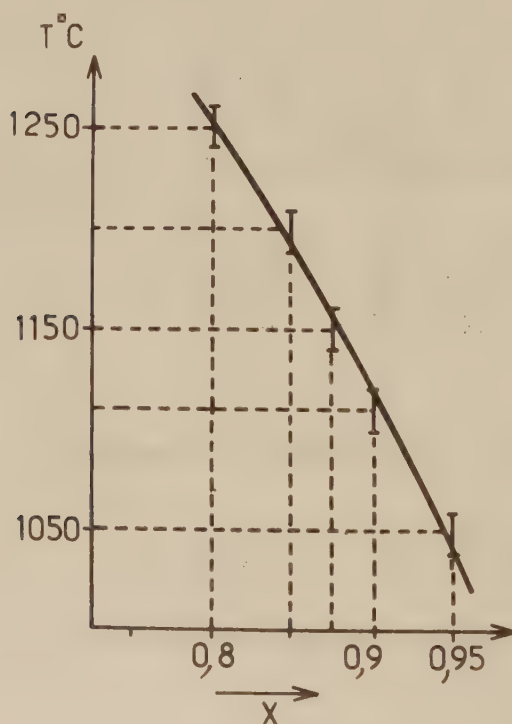


Figure 11

Variations des limites de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ en fonction de la température

GENERALITES SUR LES SOLUTIONS SOLIDES

La limite des solutions solides, par exemple $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, évolue en fonction de la température de préparation. Nous avons tracé (figure 11) la courbe des variations de cette limite en fonction de la température, obtenue après trempe des produits. Cette évolution se fait sans variations notables des paramètres (tableau II-3) : elle justifie donc notre étude structurale de "MoAs".

Si l'on compare ces paramètres à ceux obtenus à 1050°C , on constate l'augmentation des paramètres a et c et la diminution du paramètre b lorsque s'élève la température de préparation ; il en est de même pour toute composition dans la solution solide : exemple : $\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{As}$ (tableau II-4).

TABLEAU II-4

Paramètres de la phase $\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{As}$ en fonction de la température

$t^\circ \text{C}$	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C
$a(\text{\AA})$	5,757	5,764	5,772	5,815
$b(\text{\AA})$	3,378	3,375	3,372	3,371
$c(\text{\AA})$	6,284	6,286	6,296	6,325
$V(\text{\AA}^3)$	122,21	122,28	122,54	124,00

De telles études ont été effectuées sur des arséniures et phosphures d'éléments 3d par K. SELTE et A. KJEKSHUS (26) : il y a, par contre, augmentation des trois paramètres a , b , c lorsque croît la température de synthèse.

Il résulte que chaque solution solide sera étudiée à une tem-

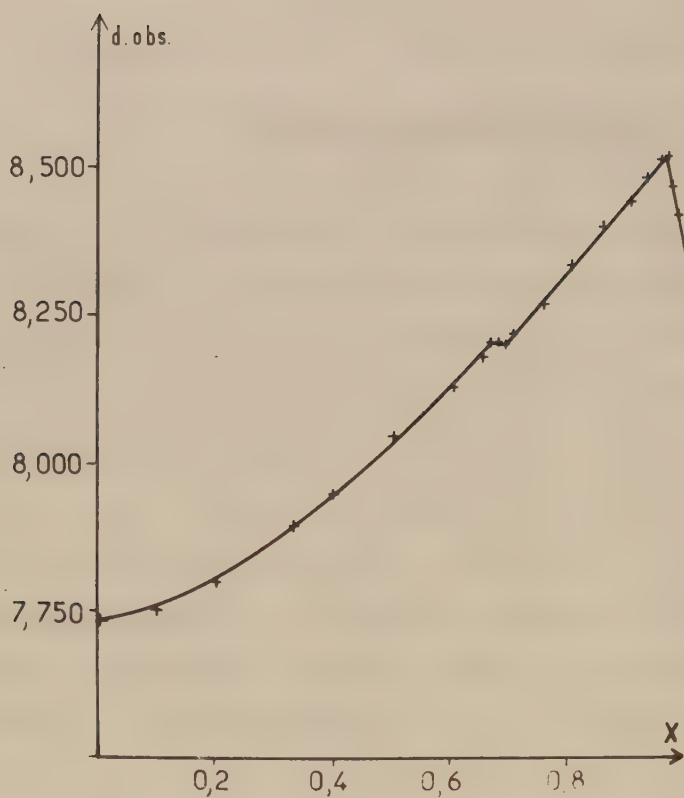


Figure 12

Courbe de densité
de $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

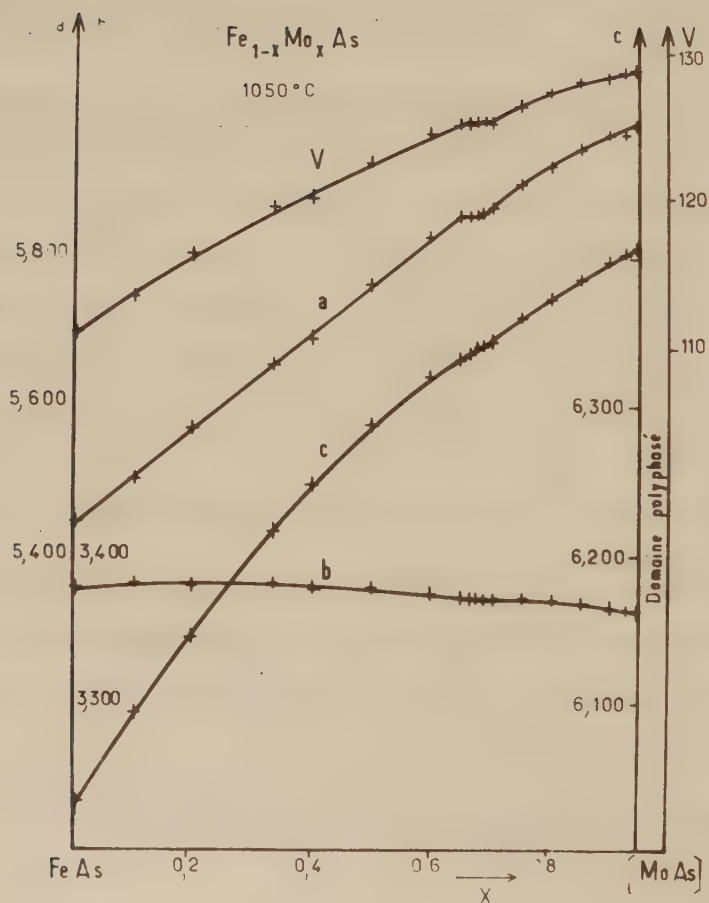


Figure 13

Variations des para-
mètres et du volume
de $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

pérature constante, compatible avec une réaction complète et conduisant à la limite maximale de composition.

I - ETUDE DES SYSTEMES MAs-"MoAs"

1.1 M = Fe

La solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, préparée à 1050°C , est continue pour $0 \leq x \leq 0,95$. La symétrie demeure orthorhombique (groupe de Laue mmm) et la structure est donc de type MnP ; pour $x > 0,95$, le diagramme X révèle la présence des arséniures Mo_5As_4 et Mo_2As_3 que confirment d'ailleurs les mesures de densités présentées sur la figure 12. Les courbes de variations des paramètres et du volume montrent, comme la courbe de densité, un palier pour $0,65 \leq x \leq 0,70$ (figure 13). En annexe, tableau B-1, sont rassemblées les valeurs de a, b, c, a/b, c/b, V et d, pour diverses valeurs de x.

1.2 M = Cr, V

Les solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ et $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, préparées à 1100°C , sont continues pour $0 \leq x \leq 0,9$ et conservent la symétrie orthorhombique de type MnP, comme le montrent les figures 14 et 15 et les tableaux B-2 et B-3. Les courbes de variations des paramètres a, c et du volume présentent des anomalies : paliers avec $0,72 \leq x \leq 0,75$ pour M = Cr et V.

1.3 M = Mn

Le système MnAs-"MoAs" présente, à 930°C , deux solutions solides (figure 16 et tableau B-4) :

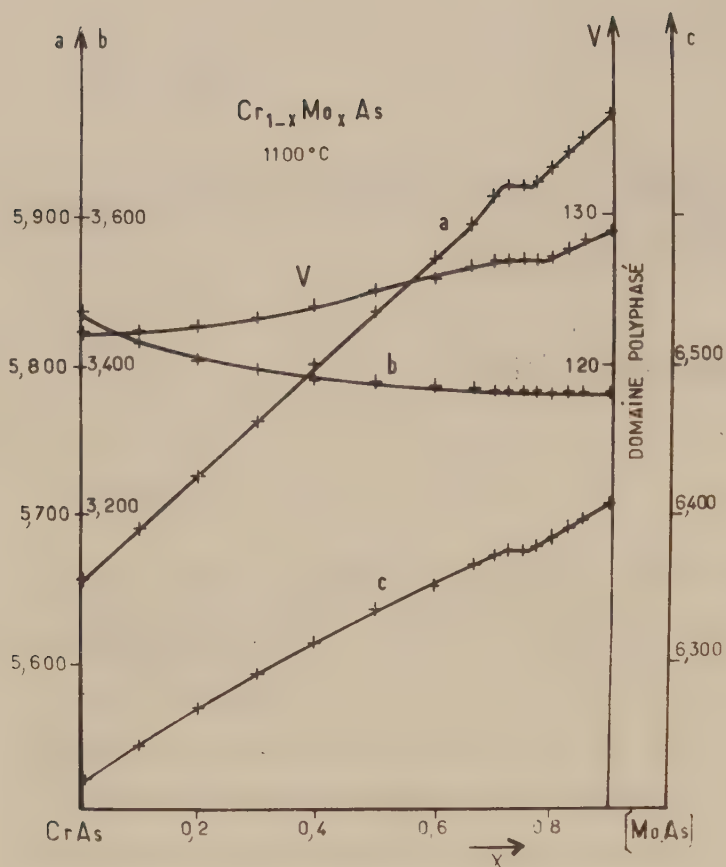


Figure 14

Variations des paramètres et du volume de $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

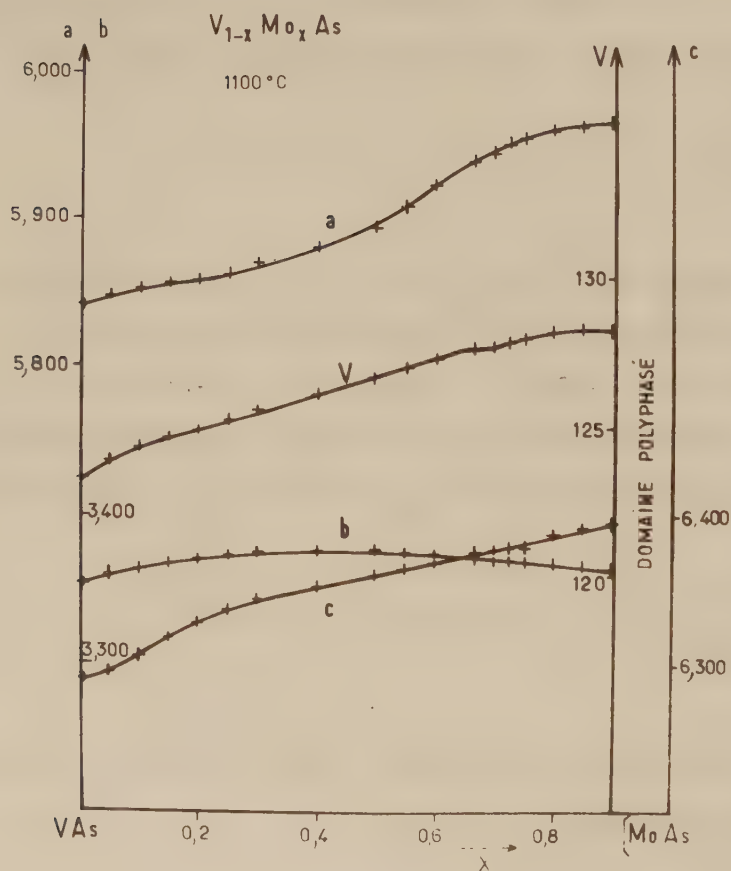


Figure 15

Variations des paramètres et du volume de $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

- la première pour $0,02 \leq x \leq 0,1$ est hexagonale, le groupe de Laue est 6/mmm, les groupes spatiaux possibles $P\bar{6}m2$, $P6_3mc$ et $P6_3/mmc$ sont compatibles avec les extinctions systématiques observées : $hh\bar{2}hl \quad l = 2n+1$. Pour $Mn_{0,95}Mo_{0,05}As$, les paramètres sont $a = 7,255 \text{ \AA}$, $c = 5,710 \text{ \AA}$, $V = 260,3 \text{ \AA}^3$, $d_{cal} = 6,73$, $d_{obs} = 6,63$, $Z = 8$. Cette solution solide sera étudiée plus en détail dans le chapitre VIII.

- La seconde solution solide pour $0,4 \leq x \leq 0,9$ présente par contre la structure B31 ; on observe un changement de pente pour $x \approx 0,71$ sur la courbe de variations du volume qui diminue de façon inattendue.

1.4 M = Ti

Notre étude, réalisée à 1050° C , vérifie les résultats de H. BOLLER et H. NOWOTNY (15) ; toutefois, nos limites de la solution solide orthorhombique B31 sont $0,66 \leq x \leq 0,9$. Les variations des paramètres et du volume sont peu importantes (figure 17 et tableau B-5) ; pour les compositions riches en titane ($0,05 \leq x \leq 1$), apparaît une solution solide hexagonale de type NiAs.

1.5 M = Co

Le système CoAs-"MoAs" présente, à 1050° C , deux solutions solides orthorhombiques de type MnP, l'une pour $0 \leq x \leq 0,2$, l'autre pour $0,75 \leq x \leq 0,95$ (figure 18 et tableau B-6), séparées par un domaine diphasique important. Ce résultat s'explique puisque CoAs présente le groupe spatial $Pna2_1$ non centrosymétrique (65) et non Pnma, comme les autres arséniures (cf. tableau II-1).

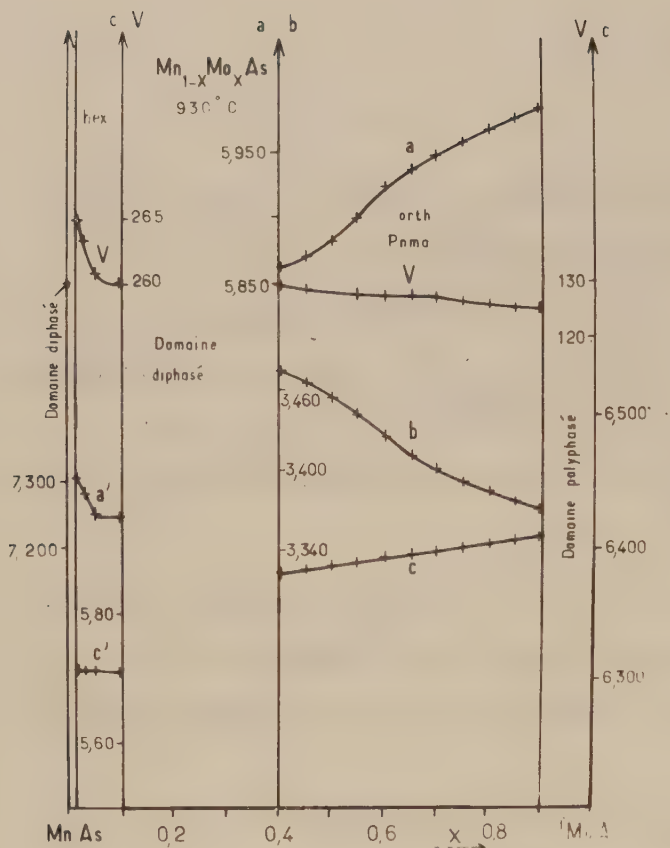


Figure 16

Variations des paramètres
et du volume de

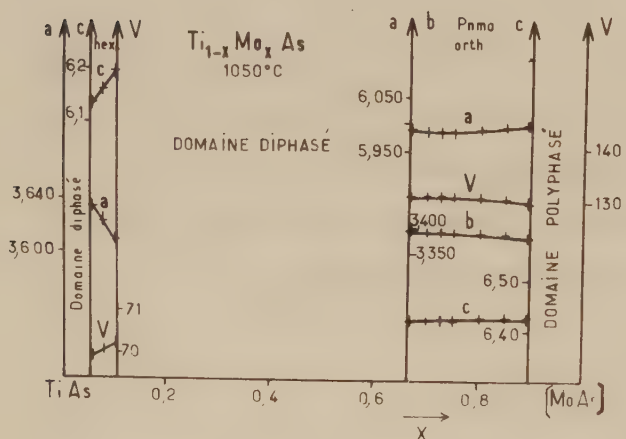
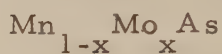


Figure 17

Variations des paramètres
et du volume de $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

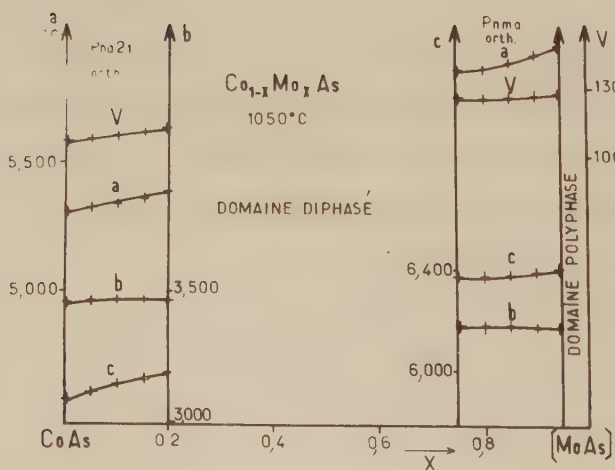


Figure 18

Variations des paramètres et
du volume de $\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

1.6 M = Ni

Le système NiAs-"MoAs" ne présente qu'une phase de composition $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_{0,66}\text{As}$ à la température de 900°C ; cette phase originale, de symétrie monoclinique, groupe de Laue $2/m$, de paramètres $a = 13,054 \text{ \AA}$, $b = 3,343 \text{ \AA}$, $c = 8,781 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ 13'$, sera étudiée en détail dans le chapitre IX.

Les résultats radiocristallographiques des systèmes MAS-"MoAs" sont rassemblés sur la figure 19a.

II - ETUDE DES SYSTEMES MAS-(WAs)

Les systèmes MAS-(WAs) ne présentent que des solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{W}_x\text{As}$ qui peuvent se résumer ainsi :

- Solutions solides orthorhombiques de type MnP avec $0 \leq x \leq 0,2$, pour $M = \text{Cr}, \text{Fe}$:

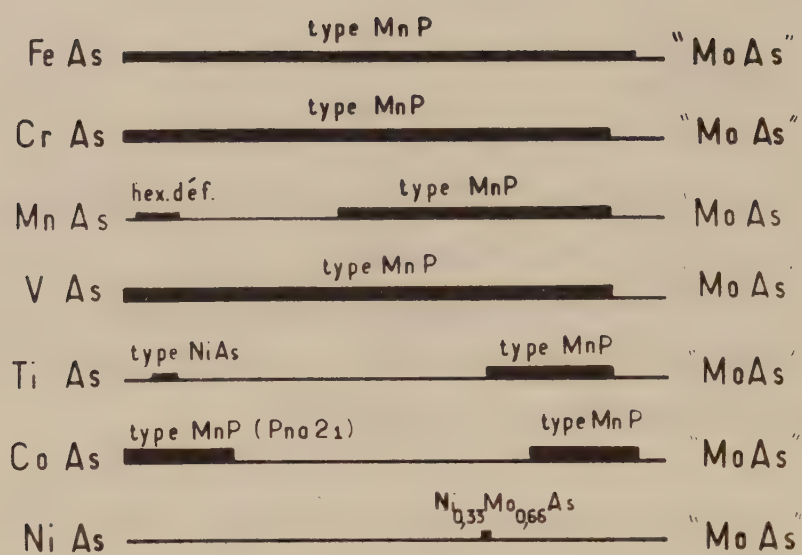
$$\begin{array}{lll} \text{Cr}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{As} & a = 5,672 \text{ \AA} & b = 3,414 \text{ \AA} \quad c = 6,246 \text{ \AA} \\ & V = 121,99 \text{ \AA}^3 \\ \text{Fe}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{As} & a = 5,455 \text{ \AA} & b = 3,370 \text{ \AA} \quad c = 6,030 \text{ \AA} \\ & V = 110,85 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

- Solution solide hexagonale, (groupes spatiaux $\overline{P6}m2$, $P6_3mc$ ou $P6_3/mmc$) avec $0,02 \leq x \leq 0,1$, pour $M = \text{Mn}$:

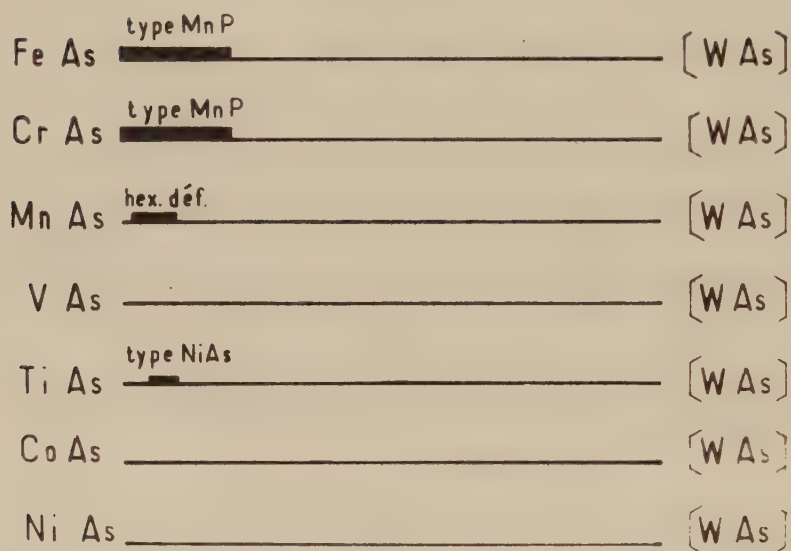
$$\text{Mn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{As} \quad a = 7,290 \text{ \AA} \quad c = 5,716 \text{ \AA} \quad V = 264,04 \text{ \AA}^3$$

- Solution solide hexagonale de type NiAs, avec $0,05 \leq x \leq 0,1$, pour $M = \text{Ti}$:

$$\text{Ti}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{As} \quad a = 3,633 \text{ \AA} \quad c = 6,116 \text{ \AA} \quad V = 69,91 \text{ \AA}^3$$



(a)



(b)

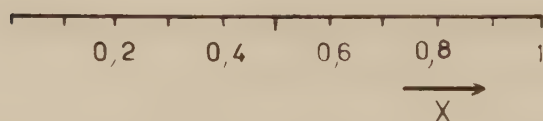


Figure 19

Résumé cristallographique des systèmes MAAs-"MoAs" (a)
et de MAAs-(WAs) (b).

- Les autres systèmes VAs-(WAs), CoAs-(WAs) et NiAs-(WAs) ne montrent aucune solution solide.

Ces résultats sont rassemblés sur la figure 19b.

III - ETUDE DES SYSTEMES MP-MoP

Cette étude diffère notablement de la précédente MAs-"MoAs" car MoP présente une structure hexagonale de type WC (B_h) alors que les phosphures 3d sont, soit hexagonaux de type NiAs (VP) ou de type TiP, soit orthorhombiques de type MnP: CrP, FeP, CoP.

3.1 M = Cr, Mn, Fe

Ces trois systèmes $M_{1-x}Mo_xP$ présentent des solutions solides de type MnP, avec $0 \leq x \leq 0,33$ pour $M = Cr, Mn$, et $0 \leq x \leq 0,1$ pour $M = Fe$.

Du côté de MoP, les solutions solides de type WC, pour $0,85 \leq x \leq 1$ présentent de faibles variations de leurs paramètres hexagonaux. Les courbes de variations des paramètres et des volumes pour $M = Cr, Mn$ sont données sur les figures 20 et 21 ; leurs valeurs exactes sont rassemblées en annexe, dans les tableaux B-7 et B-8.

3.2 M = Ti, V

Les binaires TiP et VP ne sont pas isotypes ; la substitution dans VP et TiP du molybdène conduit pourtant à deux solutions solides hexagonales de type NiAs, avec $0 \leq x \leq 0,3$ pour $M = V$, et $0,5 \leq x \leq 0,7$ pour $M = Ti$.

En outre, le phosphure MoP admet une légère substitution du molybdène par le vanadium ou le titane (figure 22, tableaux B-9 et B-10).

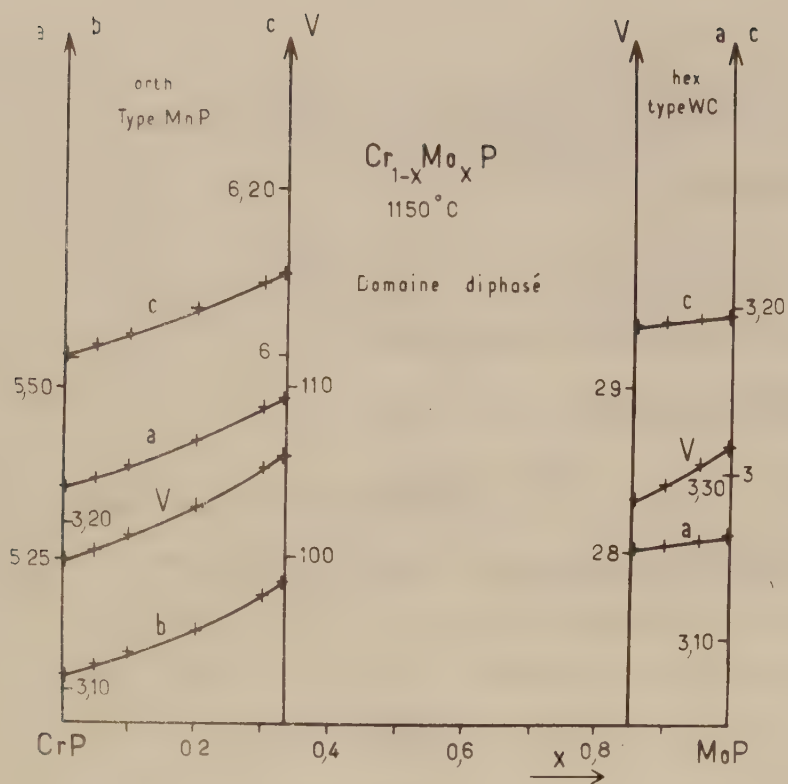


Figure 20

Variations des paramètres et du volume de $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{P}$

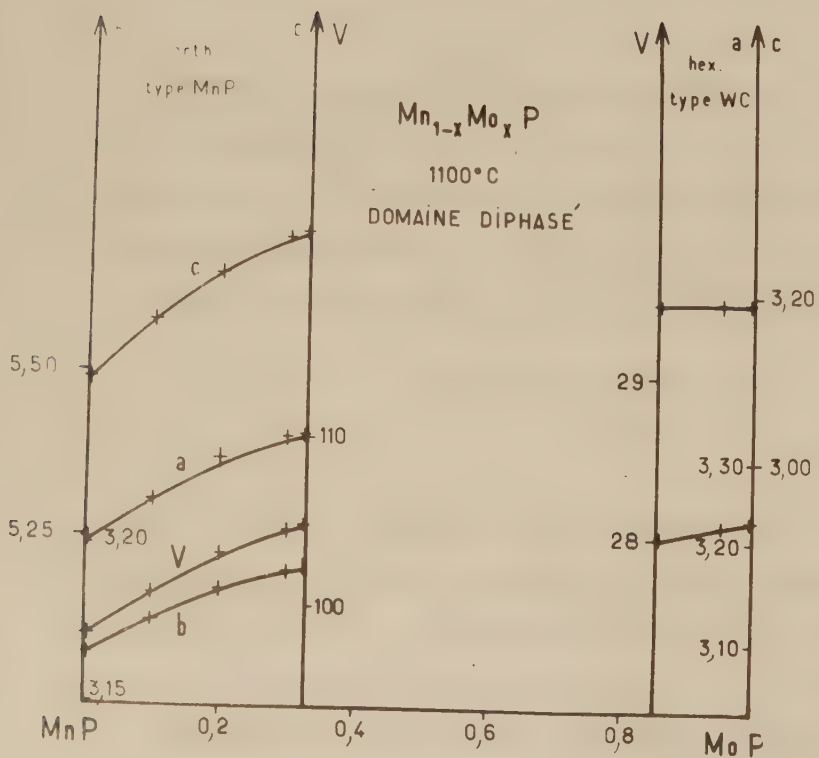


Figure 21

Variations des paramètres et du volume de $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{P}$

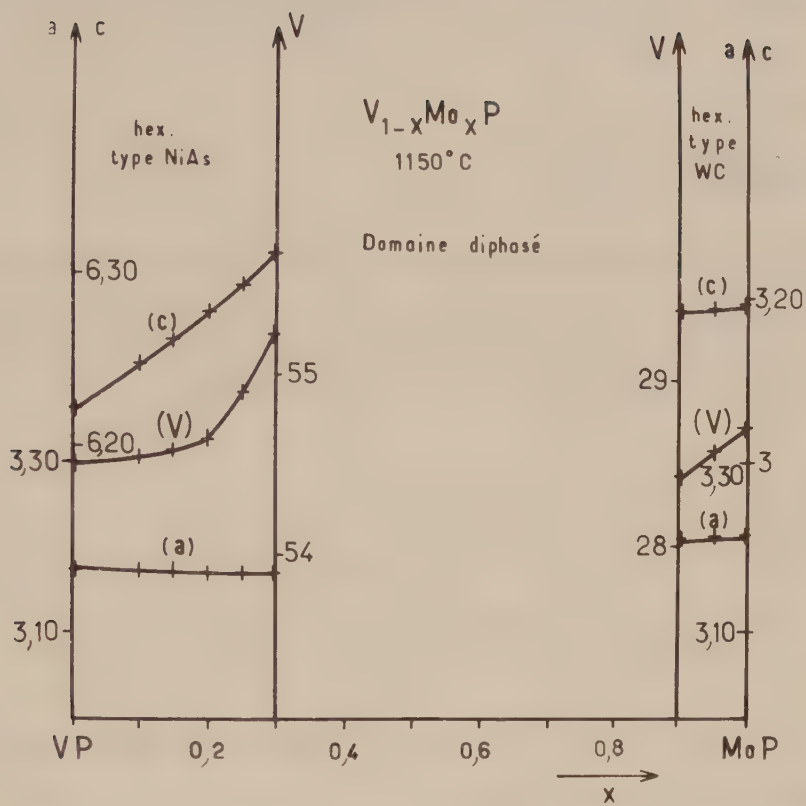


Figure 22

Variations des paramètres et du volume
de $V_{1-x}Mo_xP$.

Le diagramme X de $Ti_{0,5}Mo_{0,5}P$ est donné dans le tableau B-11.

3.3 M = Co, Ni

Dans les systèmes CoP-MoP et NiP-MoP, n'existent que deux composés : $Co_{0,5}Mo_{0,5}P$ et $Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$ qui cristallisent dans le système hexagonal, groupe de Laüe 6/mmm, avec les paramètres :

$$\begin{array}{ll} Co_{0,5}Mo_{0,5}P & a = 3,295 \text{ \AA} \quad c = 11,25 \text{ \AA} \\ Ni_{0,5}Mo_{0,5}P & a = 3,329 \text{ \AA} \quad c = 11,22 \text{ \AA} \end{array}$$

Leur étude structurale sera détaillée dans le chapitre X.

Les résultats radiocristallographiques des systèmes MP-MoP sont présentés sur la figure 27a.

IV - ETUDE DES SYSTEMES MP-WP

4.1 M = Cr, Mn, Fe

Les systèmes MP-WP présentent uniquement des solutions solides de type B31 : elles sont continues, comme le montrent les figures 23 et 24, pour M = Cr, Mn, et limitées avec $0 \leq x \leq 0,1$ et $0,4 \leq x \leq 1$, pour M = Fe (figure 25) (tableaux B-12, B-13 et B-14).

Les courbes de variations des paramètres et du volume présentent des anomalies pour x voisin de 0,6, dans le cas du chrome et du manganèse.

Il existe donc dans le système FeP-WP un domaine diphasique situé entre deux solutions solides orthorhombiques : comme CoAs, FeP possède le groupe spatial $Pna2_1$ non centrosymétrique,

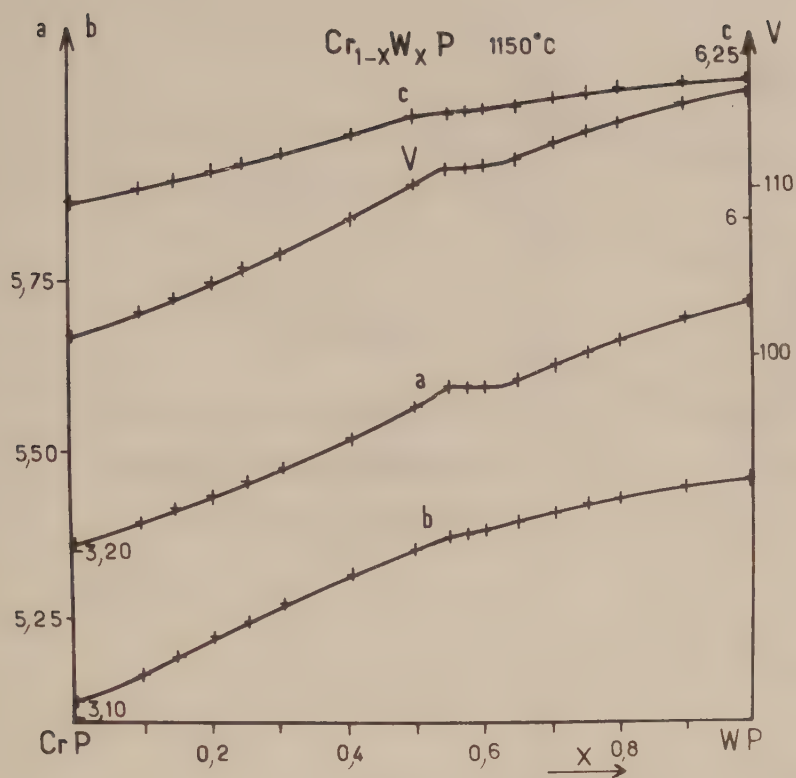


Figure 23

Variations des paramètres
et du volume de

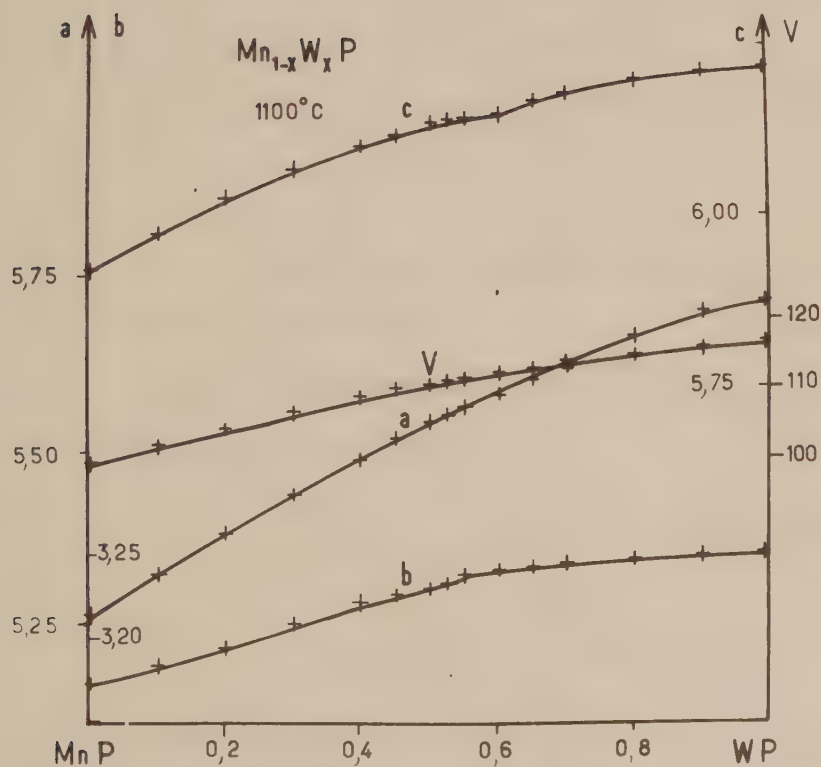
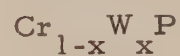
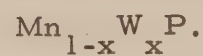


Figure 24

Variations des paramètres
et du volume de



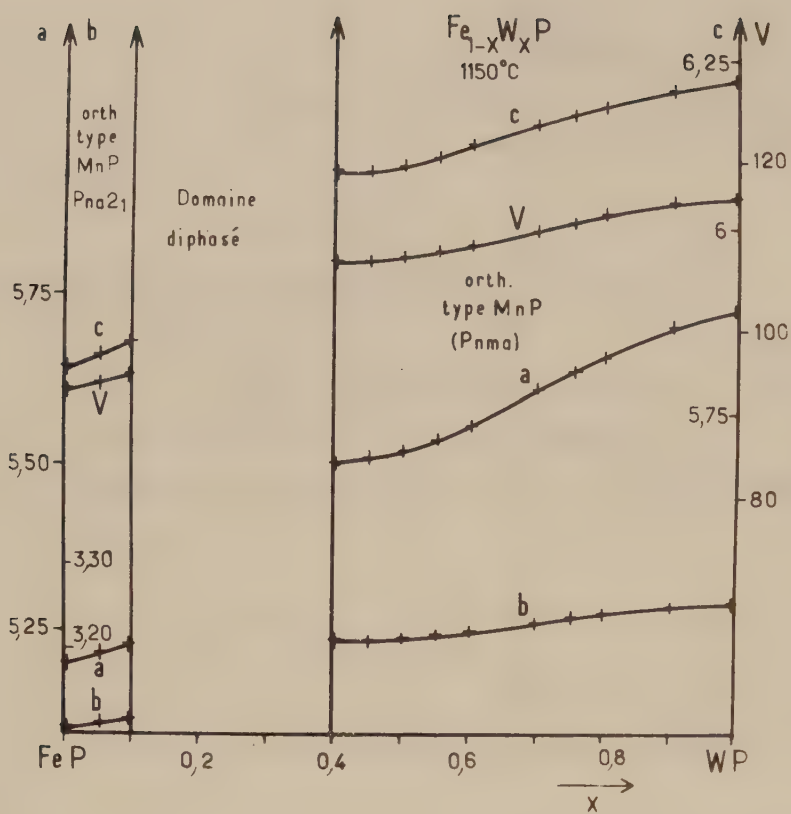


Figure 25

Variations des paramètres et du volume de $\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$

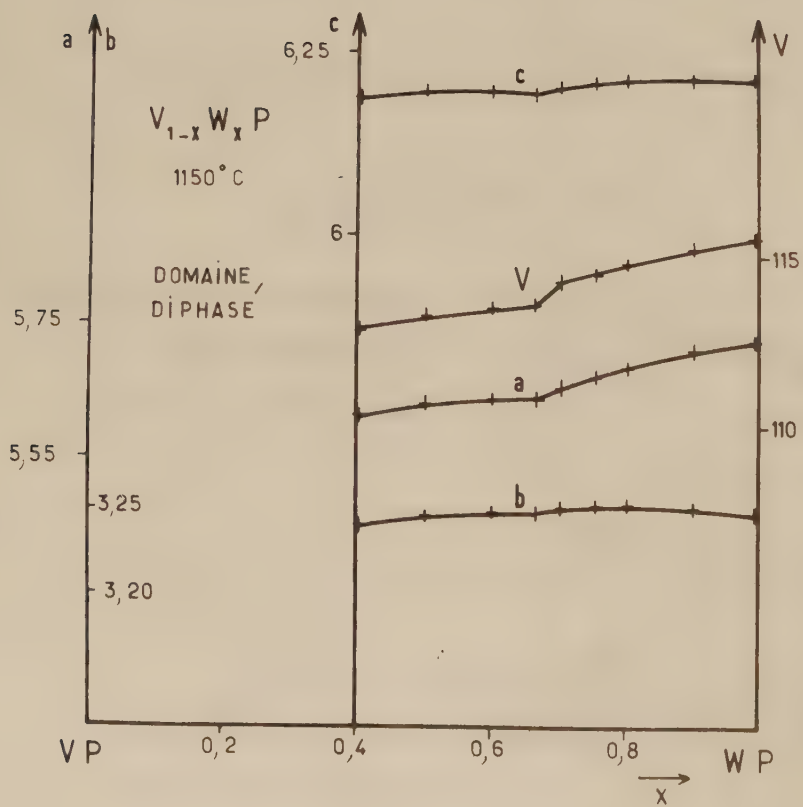


Figure 26

Variations des paramètres et du volume de $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$

et non Pnma centrosymétrique, comme les autres phosphures (cf. tableau II-2).

4.2 M = V

La substitution du vanadium par le molybdène conduit à une solution solide orthorhombique B31 pour $0,4 \leq x \leq 1$ (figure 26, tableau B-14) ; une anomalie sur la courbe de variations du volume apparaît pour $x = 0,65$.

4.3 M = Ti

Le système TiP-WP (tableau B-16) présente, d'une part, une solution solide de symétrie quadratique type NbAs, avec $0,55 \leq x \leq 0,65$ - pour $\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6}\text{P}$: $a = 3,241 \text{ \AA}$, $c = 11,03 \text{ \AA}$; $d_{\text{cal}} = 9,20$, $d_{\text{obs}} = 8,94$, $Z = 4$ - d'autre part une phase qui apparaît à 1250° C , de composition $\text{Ti}_{0,28}\text{W}_{0,72}\text{P}$; cette phase, selon H. BOLLER et H. NOWOTNY (15), a la symétrie hexagonale, type WC, avec $a = 3,228 \text{ \AA}$, $c = 3,228 \text{ \AA}$, $Z = 1$; toutefois, nous n'avons pu l'isoler pure.

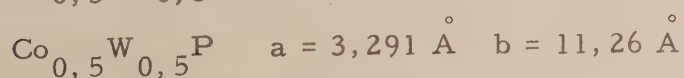
Enfin, pour $0,85 \leq x \leq 1$, nous retrouvons la solution solide de type MnP.

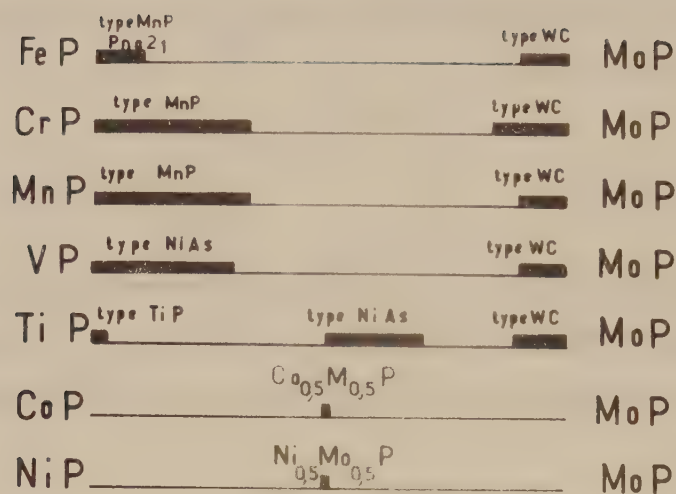
Le diagramme X de $\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6}\text{P}$ est donné en annexe tableau B-17.

4.4 M = Co, Ni

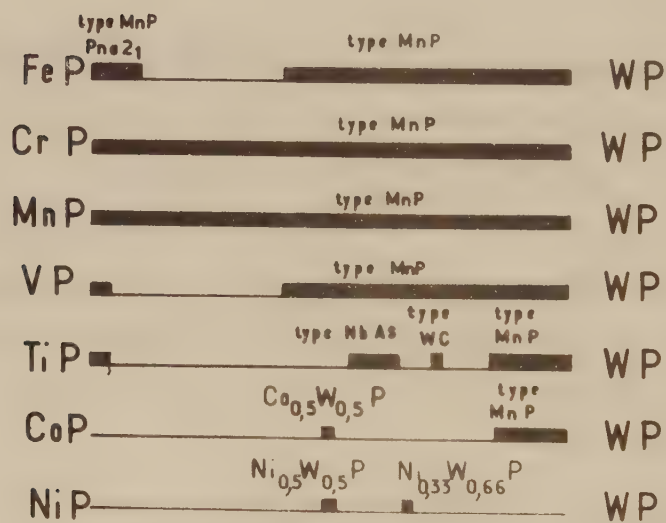
Les systèmes CoP-WP et NiP-WP présentent :

- deux composés $\text{Co}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{P}$ et $\text{Ni}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{P}$, isotypes de $\text{Co}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$ et $\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$, de paramètres :





(a)



(b)

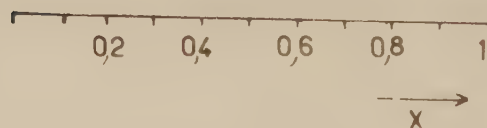
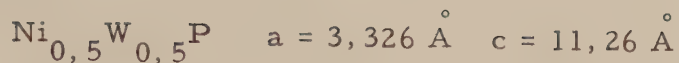


Figure 27

Résumé cristallographique des systèmes MP-MoP (a)
et MP-WP (b).



- une phase $\text{Ni}_{0,33}^{\circ}\text{W}_{0,66}^{\circ}\text{P}$, de symétrie monoclinique, de paramètres $a = 12,598 \text{ \AA}$, $b = 3,240 \text{ \AA}$, $c = 8,526 \text{ \AA}$, $\beta = 106^{\circ}01$, isotype de $\text{Ni}_{0,33}^{\circ}\text{Mo}_{0,66}^{\circ}\text{As}$.

- une solution solide B31 pour $0,85 \leq x \leq 1$, dans le cas du cobalt.

Les résultats radiocristallographiques concernant cette étude sont rassemblés sur la figure 27b.

V - RESUME CRISTALLOGRAPHIQUE DES QUATRE SYSTEMES ETUDIES ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé sur les figures 28a et 28b les résultats concernant les quatre systèmes MAs-"MoAs", MAs-(WAs), MP-MoP et MP-WP, et donnons les volumes molaires des composés limites obtenus. On remarque que :

- le système MAs-"MoAs" est plus riche que le système MAs-(WAs), ce résultat est totalement inversé dans le cas des phosphures.
- Les volumes molaires, quelles que soient les symétries rencontrées, évoluent dans le même sens que les rayons métalliques (cf. tableau A-1) ; toutefois, le manganèse fait exception : en effet, le binaire MnAs présente un volume molaire supérieur à celui de "MoAs", alors que $r_{\text{Mn}}^{\circ} = 1,28 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Mo}}^{\circ} = 1,37 \text{ \AA}$.
- Il existe essentiellement de larges solutions solides orthorhombiques B31 dont les courbes de variations des paramètres sont monotones et ne suivent pas, en général, la loi de Végard (figures 13 et suivantes).

Les arséniures et phosphures de type MnP ont été rangés par K. SCHUBERT (69) en deux classes, l'une appelée B31(ℓ) pour

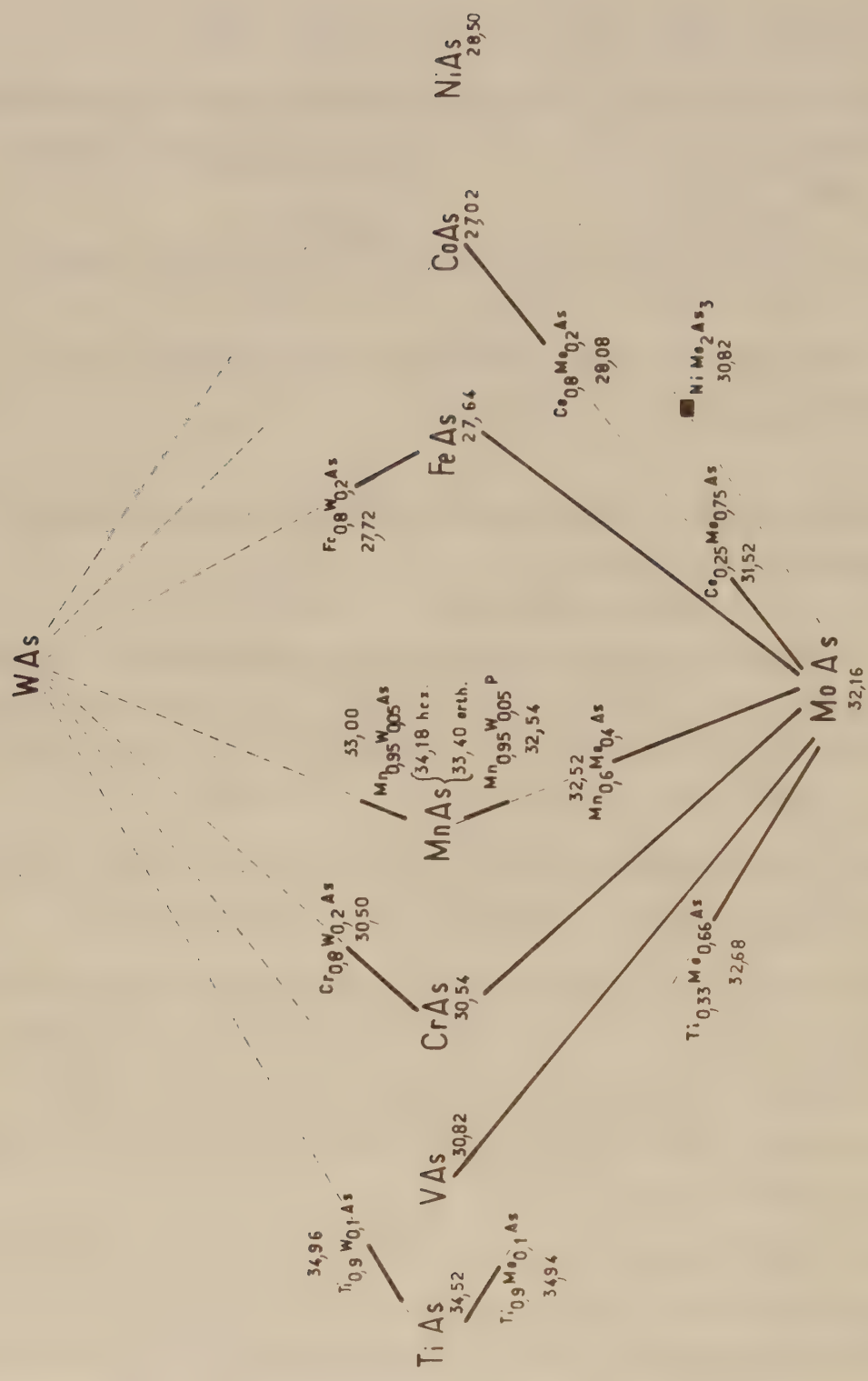


Figure 28 a

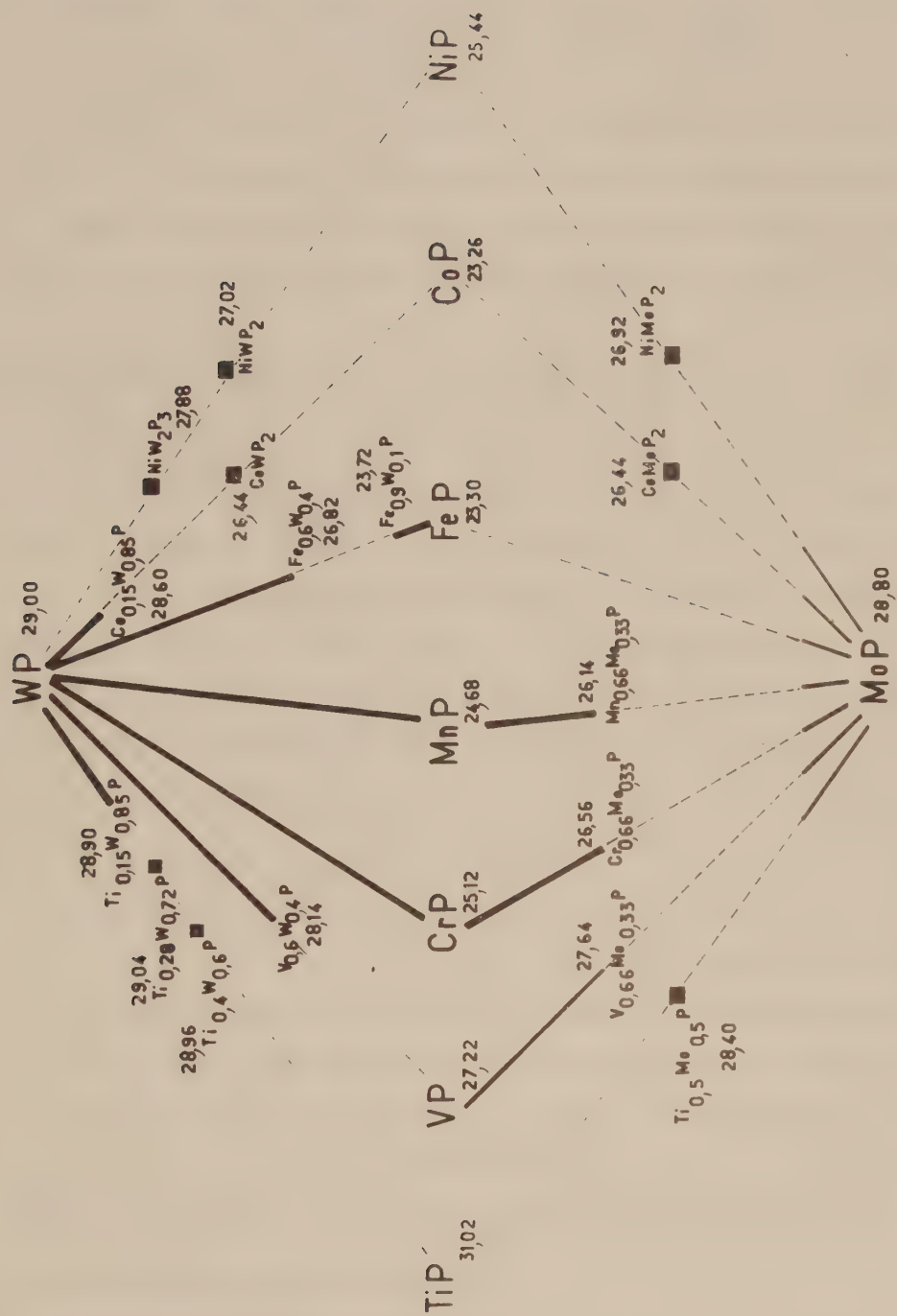


Figure 28 b

laquelle le rapport $\frac{c}{b} > \sqrt{3}$, l'autre B31 (k) pour laquelle $\frac{c}{b} < \sqrt{3}$.

Parmi ces arséniures et phosphures, seuls CoAs ($c/b = 1,683$) et CoP ($c/b = 1,703$) appartiennent à cette deuxième classe ; "MoAs" ($c/b = 1,906$) et WP ($c/b = 1,917$) par contre sont de type B31 (l).

On pouvait donc prévoir l'existence de solutions solides continues de type MnP dans les systèmes $M_{1-x}Mo_xAs$ ($M = V, Cr, Fe$) et $M_{1-x}W_xP$ ($M = Cr, Mn, Fe$), ce qui se vérifie, sauf pour FeP-WP où l'existence d'un domaine diphasique a été expliquée précédemment.

Dans toutes les solutions solides orthorhombiques B31, le rapport c/b est supérieur à $\sqrt{3}$, ce qui exclut le passage par une maille hexagonale $B8_1$ ($c/b = \sqrt{3}$), par contre le rapport a/b passe fortuitement par la valeur $\sqrt{3}$, sans que l'on puisse interpréter de façon structurale ce résultat (cf. tableaux B-1 à B-15).

Si l'on représente par $(M_{1-x}Mo_x)As$ et $(M_{1-x}W_x)P$ les solutions solides B31, où l'on considère $(M_{1-x}Mo_x)$ et $(M_{1-x}W_x)$ comme des pseudo-atomes, on remarque alors que les anomalies constatées sur les courbes de variations des volumes correspondent sensiblement à un nombre d'électrons de ces pseudo-atomes de l'ordre de $36 \bar{e}$ (configuration du Krypton) pour $(M_{1-x}Mo_x)$, et de l'ordre de $54 \bar{e}$ (configuration du Xénon) pour $(M_{1-x}W_x)$.

Les systèmes TiP-MoP et TiP-WP sont complexes : le premier, en effet, présente une solution solide $B8_1$ entre TiP (B_i) et MoP (B_h), le second une solution solide quadratique de type NbAs autour de $Ti_{0,4}W_{0,6}P$, puis une phase de type WC : $Ti_{0,28}W_{0,72}P$, enfin la symétrie orthorhombique B31 du côté de WP. H. BOLLER et E. PARTHE (70) ont montré les analogies structurales existant entre TiP, NiAs et WC (figure 29) ; les relations paramétriques sont d'ailleurs approximativement :

$$a_{TiP} \approx a_{NiAs} \approx a_{WC} \quad \text{et} \quad c_{TiP} \approx 2 c_{NiAs} \approx 4 c_{WC}.$$

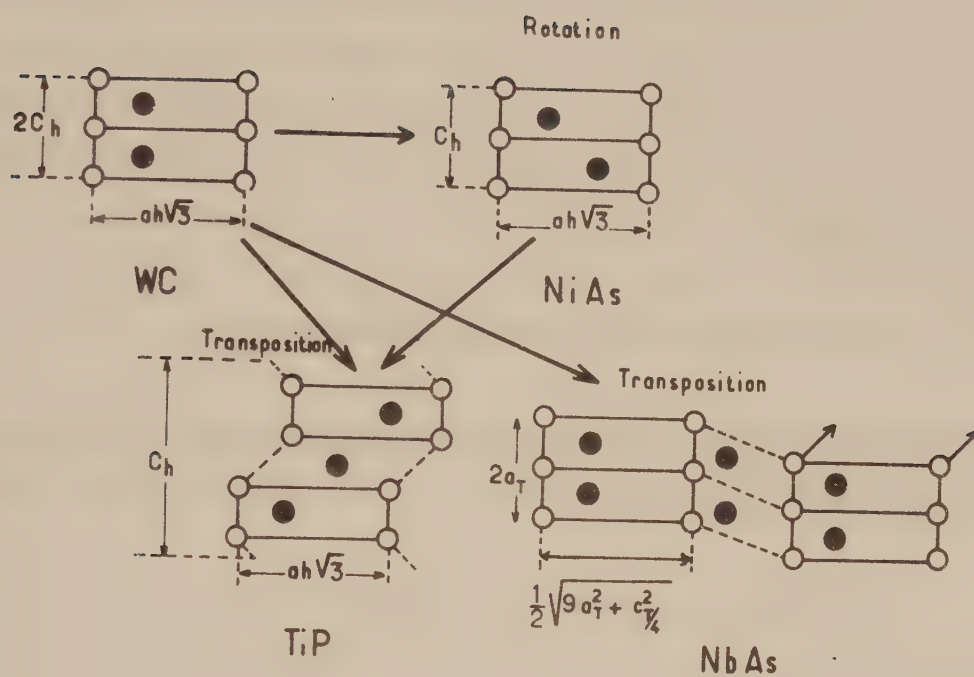


Figure 29

Analogies structurales entre WC, NiAs, TiP et NbAs.

L'existence d'une phase de type NiAs, dans le système TiP-MoP, était donc prévisible ; cette phase, pour la composition $\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$ est isoélectronique de VP (type NiAs). Par contre, dans le système TiP-WP, la phase de type NiAs est remplacée par une phase quadratique de type NbAs, la structure NbAs est également une structure transposée de la structure WC (figure 28) et ne possède que des sites prismatiques comme WC.

Dans la solution solide de type NbAs : $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$ ($0,55 \leq x \leq 0,65$) le titane et le tungstène doivent occuper statistiquement la position cristallographique du niobium, le phosphore remplaçant l'arsenic.

Enfin, rappelons que ces quatre systèmes comportent deux séries de composés définis qui peuvent se formuler NiMo_2As_3 et NiW_2P_3 d'une part, MMeP_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) d'autre part, dont les structures seront décrites ultérieurement.

VI - MESURES MAGNETIQUES DES PHASES NE PRESENTANT PAS LA STRUCTURE TYPE MnP

Les phases de symétrie hexagonale de type NiAs ou WC et tétragonale de type NbAs présentent un paramagnétisme indépendant de la température : les valeurs de χ_g (en u.e.m. C.G.S.) sont données en ne tenant pas compte de la contribution du diamagnétisme des éléments.

6-1 Phases de type NiAs

Pour ces phases, où le métal est en site octaédrique d'arsenic ou de phosphore, les valeurs de χ_g sont les suivantes :

$\text{Ti}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{As}$	$0,9 \times 10^{-6}$
$\text{Ti}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{As}$	$1,02 \times 10^{-6}$

$\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$	$0,20 \times 10^{-6}$
$\text{V}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}$	$1,28 \times 10^{-6}$

Si l'on compare ces résultats aux valeurs que nous avons trouvées pour les binaires : TiAs ($\chi_g = 0,30 \times 10^{-6}$) et TiP ($\chi_g = 0,25 \times 10^{-6}$), on remarque que la substitution du titane par le molybdène ou le tungstène se traduit par une légère augmentation du χ_g dans le cas des arséniures.

Par contre, le phosphure VP présente un paramagnétisme qui varie légèrement avec la température (χ_g à $293^\circ \text{K} = 2,40 \times 10^{-6}$) (58). La substitution du vanadium par le molybdène fait apparaître un paramagnétisme de type Pauli, avec diminution de la valeur de χ_g .

6.2 Phases de type WC et de type NbAs

Le métal occupe ici un site prismatique de phosphore, les valeurs de χ_g sont faiblement positives ou négatives, ainsi :

$\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6}\text{P}$	$-0,02 \times 10^{-6}$
$\text{V}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{P}$	$0,16 \times 10^{-6}$

MoP, lui-même, présente la valeur : $\chi_g = -0,07 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.

VII - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE MnP

7.1 Formation des chaînes métal-métal

L'étude structurale de "MoAs" et de WP a montré que la plus courte distance métal-métal se trouvait dans la chaîne de type II et non dans la chaîne de type I caractéristique des arséniures et phosphures de type MnP (B31).

Il nous a paru intéressant d'étudier la déformation structurale dans la structure B31 lorsqu'on y substitue un élément métallique de la première série de transition par du molybdène ou du tungstène ; cette déformation est sans doute liée à une double cause : dimensionnelle et électronique. Nous avons choisi, comme exemple, la solution solide continue $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, pour deux raisons :

- la structure de "MoAs" a été réalisée sur un monocristal de cette solution solide ;
- le paramètre b y varie peu entre les limites FeAs ($b = 3,373 \text{ \AA}$) et "MoAs" ($b = 3,364 \text{ \AA}$) ; la déformation structurale dépend donc essentiellement de a et de c , ce qui en simplifie l'étude.

7.1.1 Etude de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

Dans cette solution solide, la déformation structurale est d'abord de nature dimensionnelle puisque le rayon métallique du molybdène $r(\text{Mo}) = 1,37 \text{ \AA}$ est supérieur à celui du fer $r(\text{Fe}) = 1,24 \text{ \AA}$ (tableau A-1), puis de nature électronique : pour éliminer l'effet dimensionnel, nous réalisons une homothétie de maille en transposant les positions atomiques du fer et de l'arsenic de la maille FeAs à la maille "MoAs" ($x\text{Fe} = 0,0027$, $z\text{Fe} = 0,1994$; $x\text{As} = 0,1993$, $z\text{As} = 0,5774$) (63) -les principales distances interatomiques dans FeAs, dans la maille homothétique et dans "MoAs" sont rassemblées dans le tableau II-5-

Le schéma de déformation essentiellement électronique est représenté sur la figure 30 (l'amplitude des flèches est multipliée par 10) ; le sens des flèches montre l'accentuation de la déformation des plans d'arsenic, liée au déplacement du molybdène vers l'arête commune As_1-As_2 de deux octaèdres adjacents, ce qui augmente la distance As_1-As_2 et diminue la longueur de l'arête opposée As_3-As_4 . Il y a augmentation du caractère pyramidal Δp du molybdène par rapport à celui du fer.

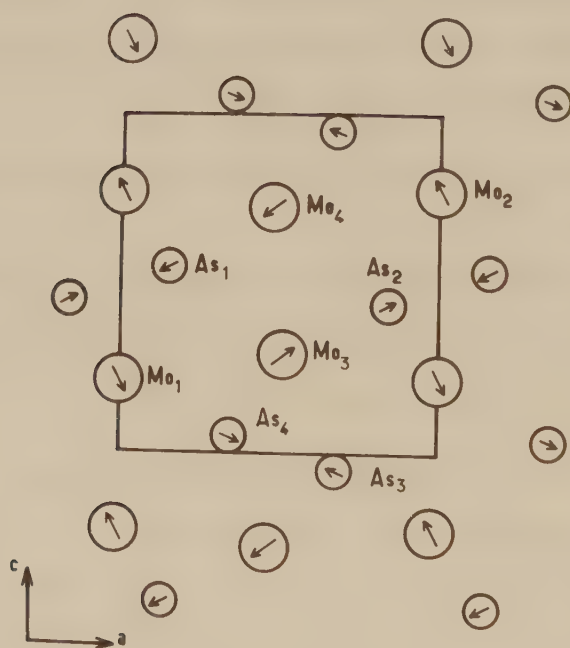


Figure 30

Schéma de déformation de FeAs à "MoAs" (projection sur le plan 010)

TABLEAU II-5

Principales distances interatomiques
dans FeAs, dans la maille homothétique et dans "MoAs".

	FeAs	maille homothétique	"MoAs"
$\text{Me}_1 - \text{Me}_3$	2,789	3,058	3,096
$\text{Me}_3 - \text{Me}_4$	2,937	3,055	2,927
$\text{Me}_3 - \text{As}_2 = \text{Me}_3 - \text{As}'_2$	2,452	2,569	2,561
$\text{Me}_3 - \text{As}_4 = \text{Me}_3 - \text{As}'_4$	2,421	2,518	2,590
$\text{Me}_3 - \text{As}_1$	2,347	2,537	2,514
$\text{Me}_3 - \text{As}_3$	2,517	2,688	2,682
$\text{As}_3 - \text{As}_4$	2,901	3,079	2,983
$\text{As}_1 - \text{As}_2$	3,799	4,091	4,146
$\text{As}_4 - \text{As}_1 = \text{As}_2 - \text{As}_3$	3,498	3,666	3,681
$\text{As}_4 - \text{As}_2$	3,426	3,717	3,774

Le signe ' correspond à une translation de la position de $[010]$ ou $[\bar{0}\bar{1}0]$.

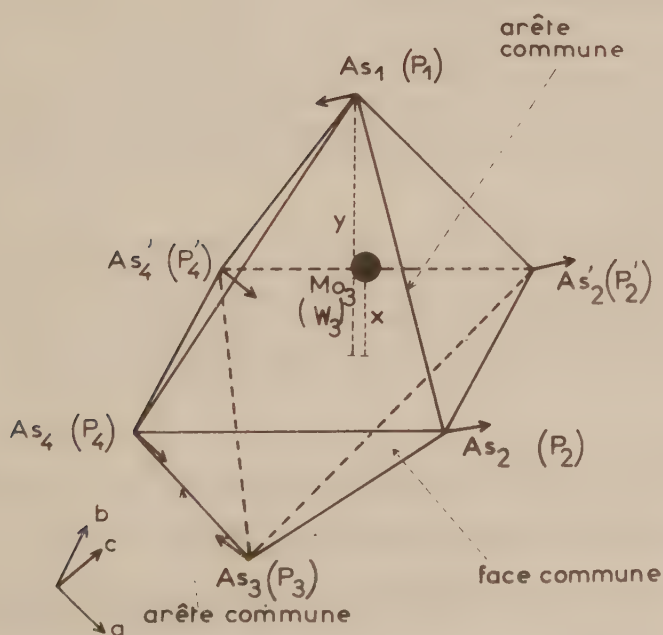


Figure 31
Déformation de l'octaèdre
 MoAs_6 (ou WP_6)

7.1.2 Définition du caractère pyramidal

Nous appelons caractère pyramidal Δp , dans la coordinence octaédrique du métal, le rapport x/y des longueurs des projections du métal et de l'arsenic As_1 sur le plan de base de l'octaèdre, dont la déformation est représentée sur la figure 31. Ainsi, $\Delta p(Fe) = 14,66 \%$ dans $FeAs$, $\Delta p = 14,66 \%$ dans la maille homothétique -l'égalité de ces valeurs justifie notre définition de Δp - et $\Delta p(Mo) = 16,72 \%$ dans "MoAs". Par conséquent, l'augmentation du caractère pyramidal, lors de la solution solide $Fe_{1-x}Mo_xAs$, est essentiellement de nature électronique.

7.1.3 Définition du rapport de déformation

Lors de cette étude, il ne nous a pas été possible de définir un paramètre qui ne dépende que de l'effet dimensionnel (différence des rayons métalliques de Mo et de Fe). Aussi avons-nous choisi un rapport Δd de déformation : Δd correspond au rapport des longueurs des arêtes communes opposées de l'octaèdre (figure 31) :

$$\Delta d = \frac{|As_1 - As_2|}{|As_3 - As_4|} \text{ et représente la déformation des plans d'arsenic}$$

par rapport à l'empilement hexagonal dans $NiAs$ ($\Delta d = 1$). Le calcul de Δd en fonction des paramètres et positions atomiques est donné en annexe, dans le tableau B-18.

Ainsi, Δd dans $FeAs$ vaut 1,3087, dans la maille homothétique 1,3279 et dans "MoAs" 1,3898 ; on constate donc que, dans la solution solide $Fe_{1-x}Mo_xAs$, l'augmentation de Δd est due aux effets dimensionnel et électronique.

7.1.4 Pourcentage des déformations dimensionnelle et électronique dans $Fe_{1-x}Mo_xAs$

Pour connaître, dans la solution solide $Fe_{1-x}Mo_xAs$, l'ordre de grandeur de l'influence de chacun de ces effets, nous avons traduit

cette déformation structurale globale au niveau des variations des longueurs As_1-As_2 et As_3-As_4 de l'octaèdre ; ainsi :

	FeAs	maille homothétique	"MoAs"
As_1-As_2	3,798 Å	$\longrightarrow$ (4,091 Å)	$\longrightarrow$ 4,146 Å
As_3-As_4	2,902 Å	$\xrightarrow{\text{I}}$ (3,079 Å)	$\xrightarrow{\text{II}}$ 2,983 Å

I correspond essentiellement à l'effet dimensionnel

II correspond essentiellement à l'effet électronique.

Si l'on calcule la moyenne des variations relatives de ces distances As_1-As_2 et As_3-As_4 , on trouve environ 75 % de déformation de nature dimensionnelle, et 25 % de déformation de nature électronique.

Globalement la substitution du fer par le molybdène se traduit donc par la formation préférentielle d'une chaîne métal-métal en zigzag, de type II, au détriment de la chaîne de type I.

Type I	FeAs	Fe-Fe = 2,789 Å	type II	Fe-Fe = 2,935 Å
	"MoAs"	Mo-Mo = 3,096 Å		Mo-Mo = 2,927 Å

7.1.5 Schéma de déformation dans les arséniures

Nous avons rassemblé dans le tableau II-6 les valeurs de Δp et de Δd pour tous les arséniures 3d de type MnP ; les conclusions concernant la déformation structurale dans le système FeAs-"MoAs", à savoir :

- variation de Δp due à un effet électronique
 - variation de Δd due aux effets dimensionnel et électronique
- se vérifient également lorsque l'on compare les autres arséniures 3d à "MoAs".

Sur la figure 32, pour tous les arséniures de type MnP, est représenté le caractère pyramidal Δp du métal en fonction du rapport Δd de déformation. On constate, sur ce schéma :

- une proportionnalité entre Δp et Δd pour tous les arséniures de la

TABLEAU II-6

Valeurs de Δp (%) et de Δd dans les arséniures 3d, avant et après
transposition de leurs positions atomiques
dans la maille "MoAs".

	Δp (%) avant	Δp (%) après	Δd avant	Δd après
NiAs	0	0	1	1
FeAs	14,66 ₃	14,66 ₃	1 3087	1, 3279
CrAs	13,95 ₁	13,95 ₀	1, 2987	1, 3144
CoAs	14,38 ₂	14,38 ₅	1, 2885	1, 3183
MnAs orth.	7,58 ₅	7,58 ₆	1, 1349	1, 1458
VAs	16,46 ₇	16,46 ₉	1, 3449	1, 3491
"MoAs"	16,72 ₂		1, 3898	

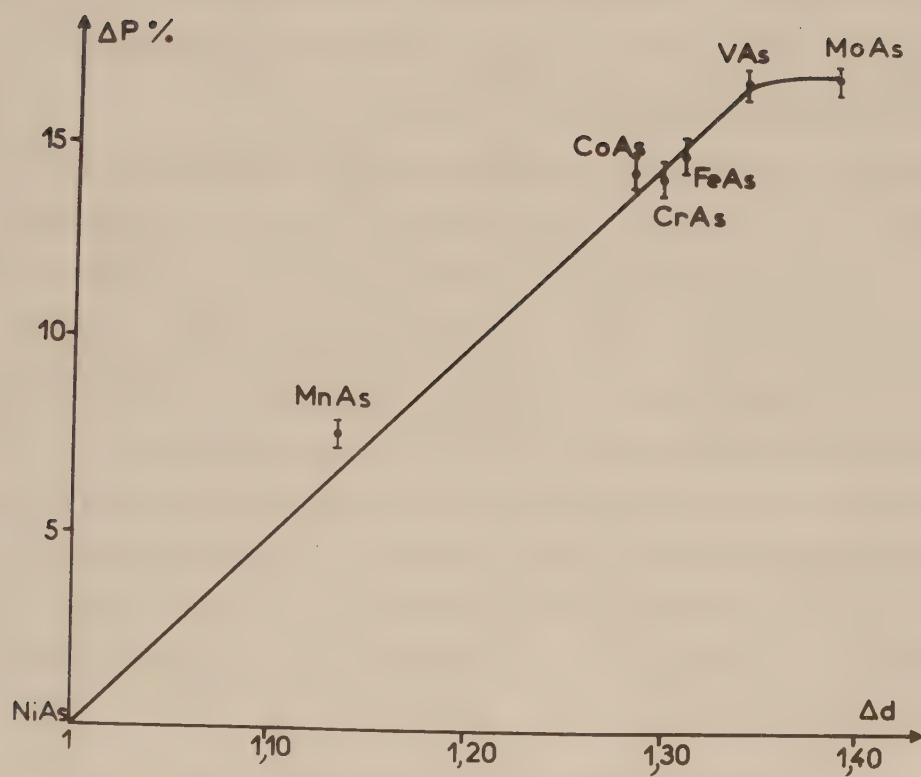


Figure 32

Caractère pyramidal Δp en fonction de la déformation Δd .

première série de transition ; la chaîne type II prédominera sur la chaîne type I, pour des valeurs élevées de Δp et de Δd ;

- pour Δp faible, seule la chaîne I existe. Ainsi, dans MnAs orthorhombique, $Mn-Mn(II) = 3,387 \text{ \AA}$, $Mn-Mn(I) = 2,881 \text{ \AA}$.

- VAs est le seul arséniure à présenter, comme "MoAs", une chaîne II prédominante : $V-V(II) = 2,913 \text{ \AA}$, $V-V(I) = 3,024 \text{ \AA}$; il n'est donc pas étonnant que les recherches d'une transformation de phase orthorhombique (MnP) $\rightarrow$ hexagonale (NiAs) n'aient jamais abouti (26) et que VAs soit le seul arséniure 3d de type MnP qui ne soit héli magnétique à basse température (58).

- "MoAs" s'écarte de cette proportionalité avec une déformation Δd plus importante, le caractère pyramidal du molybdène dans "MoAs" (16,72 %) restant assez voisin de celui du vanadium dans VAs (16,47 %). Un calcul similaire à celui réalisé dans $Fe_{1-x}Mo_xAs$ montre que la déformation structurale dans $V_{1-x}Mo_xAs$ est liée, pour 50 % environ à un effet dimensionnel et pour 50 % à un effet électronique.

Il est à noter que les solutions solides continues de type MnP : $M_{1-x}Mo_xAs$ n'existent que pour $M = Cr, Fe, V$ qui sont en fait les arséniures les plus proches de "MoAs" sur la courbe $\Delta p = f(\Delta d)$.

"MoAs" apparaît, pour les arséniures de type MnP, comme un composé limite.

7.1.6 Etude de la solution solide : $Mn_{1-x}W_xP$

Nous avons choisi cette solution solide continue car le paramètre b de MnP ($3,172 \text{ \AA}$) est proche de celui de WP ($3,248 \text{ \AA}$).

La figure 33 représente essentiellement, comme nous l'avons montré pour les arséniures, le schéma de déformation électronique (amplitude des flèches multipliée par 10) de la solution solide $Mn_{1-x}W_xP$, obtenue après homothétie de maille, en transposant les positions atomiques du manganèse et du phosphore de la maille MnP

à la maille WP ($x_{Mn} = 0,0049$, $z_{Mn} = 0,1965$; $x_P = 0,1878$, $z_P = 0,5686$) (24) (71) (les principales distances interatomiques dans MnP, dans la maille homothétique et dans WP sont comparées dans le tableau II-7).

TABLEAU II-7

Principales distances interatomiques
dans MnP, dans la maille homothétique et dans WP.

	MnP	maille homothétique	WP
$Me_1 - Me_3$	2,704	2,942	2,966
$Me_3 - Me_4$	2,816	2,937	2,859
$Me_3 - P_2 = Me_3 - P'_2$	2,387	2,524	2,497
$Me_3 - P_4 = Me_3 - P'_4$	2,340	2,449	2,504
$Me_3 - P_1$	2,289	2,455	2,468
$Me_3 - P_3$	2,403	2,543	2,538
$P_3 - P_4$	2,660	2,829	2,777
$P_1 - P_2$	3,735	4,022	4,059
$P_4 - P_1 = P_2 - P_3$	3,420	3,583	3,594
$P_4 - P_2$	3,394	3,649	3,675

Le signe ' correspond à une translation de la position de $|010|$ ou $|0\bar{1}0|$.

Le schéma de déformation électronique est tout à fait comparable à celui qui caractérise le système $Fe_{1-x}Mo_xAs$. L'augmentation du caractère pyramidal est essentiellement de nature électronique, alors que l'augmentation du rapport de déformation $\Delta d = \frac{|P_1 - P_2|}{|P_3 - P_4|}$ est à la fois de nature dimensionnelle et de nature électronique (tableau II-8).

TABLEAU II-8

Valeurs de Δp (%) et de Δd dans les phosphures 3d, avant et après transposition de leurs positions atomiques dans la maille WP.

	Δp (%) avant	Δp (%) après	Δd avant	Δd après
VP	0	0	1	1
FeP	15,50 ₁	15,50 ₀	1,3819	1,3950
CrP	16,70 ₇	16,70 ₇	1,4372	1,4451
MnP	16,10 ₃	16,10 ₅	1,4041	1,4217
CoP	15,79 ₆	15,79 ₅	1,3500	1,3791
WP	16,76 ₉		1,4616	

Si l'on calcule la moyenne des variations relatives des distances P_1-P_2 et P_3-P_4 dans la solution solide $Mn_{1-x}W_xP$:

	MnP		maille homothétique		WP
$P_1 - P_2$	3,735 Å	$\xrightarrow{\quad}$	(4,022 Å)	$\xrightarrow{\quad}$	4,059 Å
$P_3 - P_4$	2,660 Å	$\xrightarrow{\text{I}}$	(2,828 Å)	$\xrightarrow{\text{II}}$	2,777 Å

On trouve environ 70 % de déformation de nature dimensionnelle et 30 % de déformation de nature électronique.

7.1.7 Schéma de déformation dans les phosphures

Nous avons représenté sur la figure 34 le caractère pyramidal Δp en fonction de la déformation Δd pour tous les phosphures B31, en prenant pour origine VP de type NiAs ($\Delta d = 1$). Sur ce schéma, en accord avec les tableaux II-6 et II-8, on remarque une augmentation des valeurs de Δp et de Δd pour les phosphures par rapport aux arsé-

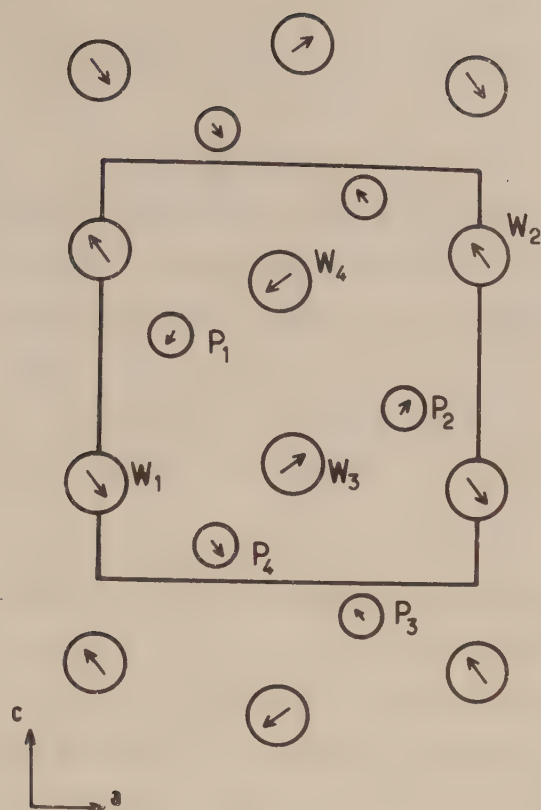


Figure 33

Schéma de déformation
de MnP à WP
(projection sur le plan 010)

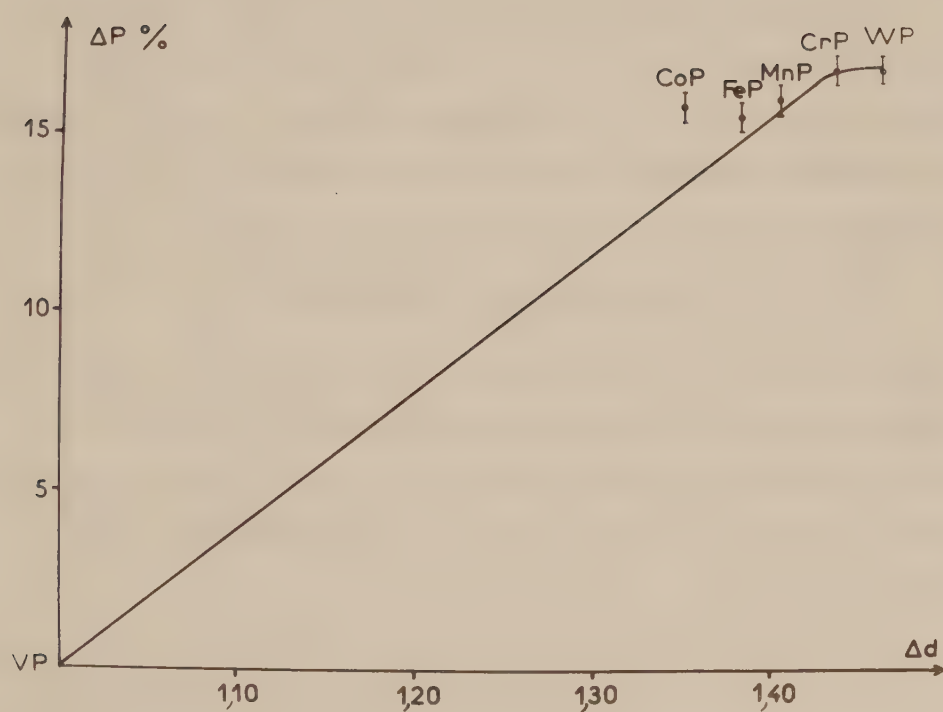


Figure 34

Schéma de déformation $\Delta p = f(\Delta d)$

niures 3d, ce qui peut s'expliquer par l'existence de liaisons phosphore-phosphore P_3-P_4 plus courtes (tableau II-9, figures 30 et 32). Cette chaîne P_3-P_4 conditionne aussi l'édifice structural et les éléments 3d y possèdent un caractère pyramidal très marqué ; ainsi, CrP ($\Delta p = 16,71 \%$) présente une chaîne II et une chaîne I sensiblement identiques : $Cr-Cr(II) = 2,796 \text{ \AA}$, $Cr-Cr(I) = 2,768 \text{ \AA}$, avec une distance de la chaîne $P-P = 2,644 \text{ \AA}$; d'ailleurs, CrP, comme VAs, est très stable, ne montre pas de transformation de phase orthorhombique (MnP) $\rightarrow$ hexagonale (NiAs) d'une part (26), et ne présente pas d'hélimagnétisme à basse température d'autre part (72).

Dans WP, qui présente sensiblement la même valeur de Δp (16,77 %) que CrP, le tungstène va accentuer la déformation de l'octaèdre de phosphore pour former une chaîne (II) métal-métal ($2,859 \text{ \AA}$) aux dépens de la chaîne (I) ($2,966 \text{ \AA}$) et de la chaîne $P-P$ ($2,777 \text{ \AA}$). Le calcul montre que la déformation structurale est liée pour 57 % à un effet dimensionnel et pour 43 % à un effet électronique.

Il est à noter que WP, qui apparaît comme un composé limite, ne forme des solutions solides continues qu'avec MnP et CrP qui sont ses deux plus proches voisins sur la courbe $\Delta p = f(\Delta d)$.

7.1.8 Classification et discussion

Dans le tableau II-9 sont rassemblés les distances Me-Me dans les chaînes de type I et II, les distances X_3-X_4 ($X = P, As$), le rapport des distances Me-Me au diamètre du métal en coordinence 8 ainsi que le rapport X_3-X_4 au diamètre covalent de l'élément X (cf. tableaux A-1 et A-2).

Les distances P_3-P_4 les plus courtes sont de 20 % plus élevées que le diamètre covalent du phosphore : l'existence de chaînes P_3-P_4 est possible dans les phosphures des éléments de la première série de transition (73), la présence d'une chaîne As_3-As_4 dans les arséniures correspondants est plus contestée (63).

Dans VAs, "MoAs" et WP, où la liaison métal-métal type II

TABEAU II-9

Classification des arséniures et phosphures de type MnP.

	Me-Me (I)	Me-Me (II)	$\frac{X_3-X_4}{(X = As, P)}$	$\frac{Me-Me (I)}{2 r Me}$	$\frac{Me-Me (II)}{2 r Me}$	$\frac{X_3-X_4}{2 r X}$
CoAs	2, 708	2, 925	2, 922	1, 100	1, 189	1, 238
MnAs	2, 881	3, 387	3, 334	1, 125	1, 323	1, 413
FeAs	2, 789	2, 935	2, 902	1, 124	1, 183	1, 229
CrAs	2, 892	3, 030	3, 013	1, 157	1, 212	1, 277
CoP	2, 605	2, 751	2, 703	1, 059	1, 118	1, 228
MnP	2, 704	2, 816	2, 660	1, 056	1, 100	1, 209
FeP	2, 658	2, 791	2, 641	1, 072	1, 125	1, 200
CrP	2, 768	2, 796	2, 644	1, 107	1, 118	1, 202
VAs	3, 024	2, 913	2, 998	1, 137	1, 095	1, 270
"MoAs"	3, 096	2, 927	2, 983	1, 130	1, 068	1, 264
WP	2, 966	2, 859	2, 777	1, 075	1, 036	1, 262

N.B. Nous estimons que lorsque la distance Me-Me est de 10 à 15 % supérieure au diamètre métallique, il y a encore liaison métal-métal.

est prédominante, l'existence d'une telle chaîne métal-métal semble incompatible avec la présence d'une chaîne X_3-X_4 , comme l'ont suggéré A.B. DE VRIES et F. JELLINEK (74).

7.2 Propriétés magnétiques et électriques des phases de type MnP (B31)

7.2.1 Phases présentant un paramagnétisme de type Pauli

Un certain nombre de phases B31 présentent un paramagnétisme indépendant de la température (P.I.T.) ; nous allons étudier en détail le système $Cr_{1-x}Mo_xAs$ ($0 < x < 0,9$) et donnerons, pour les autres systèmes, les valeurs de χ_g à $293^\circ K$ en u.e.m.C.G.S., avant corrections du diamagnétisme des éléments.

7.2.1.1 Etude magnétique et électrique du système $Cr_{1-x}Mo_xAs$

7.2.1.1.1 Mesures magnétiques

Le binaire CrAs est héli magnétique avec une température de Néel qui varie suivant les auteurs de 248 à $280^\circ K$ (60) (75) (76).

La courbe $1/\chi = f(T)$ décroît uniformément avec la température et ne suit pas la loi de Curie-Weiss (figure 35) ; selon N. KAZAMA et H. WATANABE (75), le point de Néel de CrAs n'apparaît pas sur cette courbe.

Lors de la substitution du chrome par le molybdène, deux types de courbes magnétiques apparaissent (figure 35) :

- pour $0,2 \leq x \leq 0,66$, elles présentent des courbures inverses de celle de CrAs, avec augmentation de la valeur de $1/\chi$ en fonction de la température - les valeurs de χ_g , à $293^\circ K$, varient de $6,2 \times 10^{-6}$ pour $Cr_{0,8}Mo_{0,2}As$ à $3,2 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S. pour $Cr_{0,33}Mo_{0,66}As$;

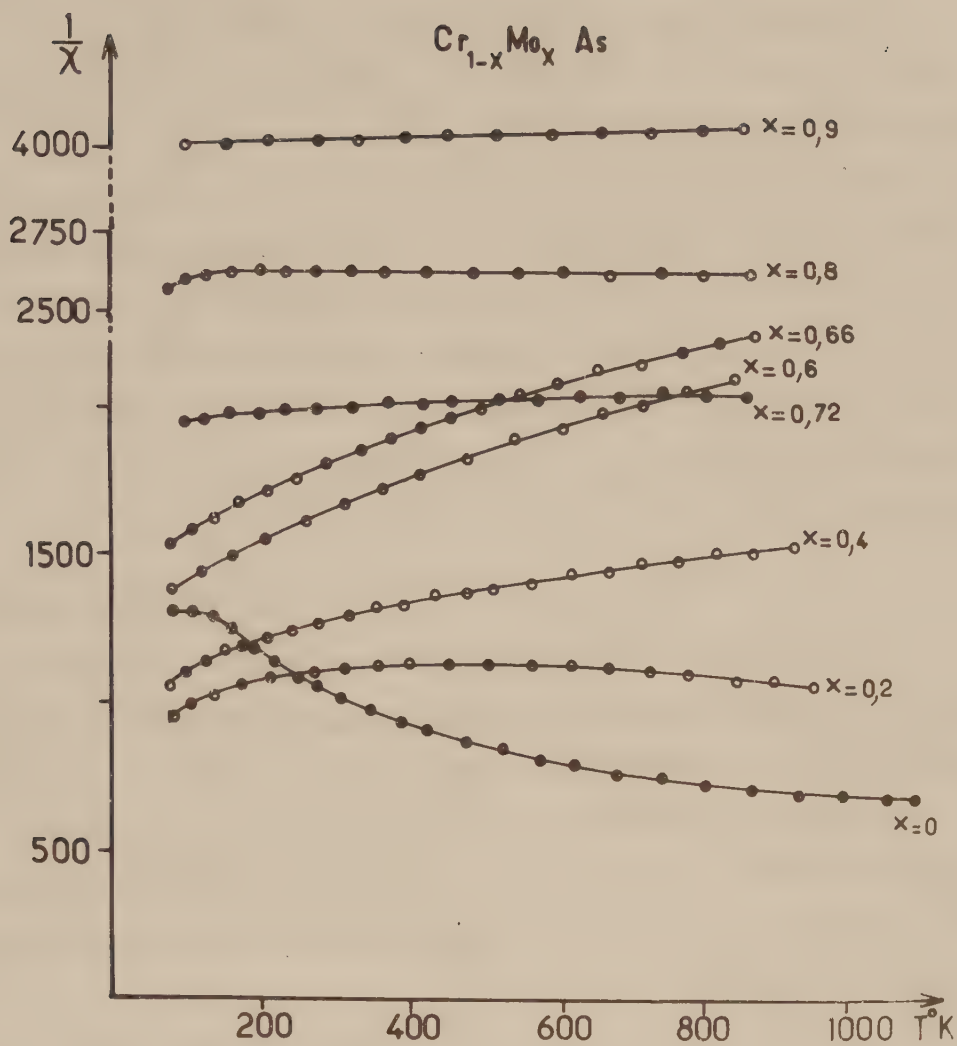


Figure 35

Courbes de variation de $1/\chi$ en fonction de T pour
diverses valeurs de x .

- pour $x > 0,72$, les courbes $1/\chi$ ne varient plus avec la température (P.I.T.) : les valeurs de χ_g évoluent de $2,7 \times 10^{-6}$ pour $\text{Cr}_{0,28}\text{Mo}_{0,72}\text{As}$ à $1,1 \times 10^{-6}$ pour $\text{Cr}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{As}$. La valeur de χ_g pour $\text{MoAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ est de $0,26 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.

Nous avons tracé sur la figure 36 la courbe de χ_g en fonction de x dans la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$; nous remarquons un changement de pente pour $x > 0,72$ qui correspond d'ailleurs à l'anomalie constatée sur les courbes des variations des paramètres et du volume de $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ (figure 14), et apparaît pour une configuration du pseudo-atome ($\text{Cr}_{0,28}\text{Mo}_{0,72}$) voisine de celle du gaz rare Krypton (36 électrons).

7.2.1.1.2 Mesures électriques

La courbe $\log \rho = f(1/T)$ pour CrAs présente un maximum à environ 300°K ; elle ressemble à celle de N. KAZAMA et H. WATANABE (75) qui attribuent ce maximum à la température de Néel $T_N = 265^\circ \text{K}$.

Ce maximum persiste sur les courbes de résistivité de $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ (figure 37) jusqu'à $x = 0,6$; la disparition de l'héliamagnétisme s'effectue donc progressivement lors de la substitution du chrome par le molybdène.

Au-delà de $x = 0,72$, la résistivité devient plus faible et varie très peu avec la température ; ces résultats sont en bon accord avec les mesures magnétiques et structurales : lorsque x tend vers 1 dans la solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, il y a délocalisation des électrons dans les chaînes métal-métal et renforcement du caractère métallique.

7.2.1.2 Autres résultats magnétiques

Les binaires VAs et CrP ne présentent pas d'ordre magnétique (58) (72) (77) (78) ; leurs courbes $1/\chi = f(T)$ varient légèrement avec la température : $\chi_g(293^\circ \text{K}) = 1,40 \times 10^{-6}$ pour VAs et $\chi_g(293^\circ \text{K}) = 3,4 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S. pour CrP.

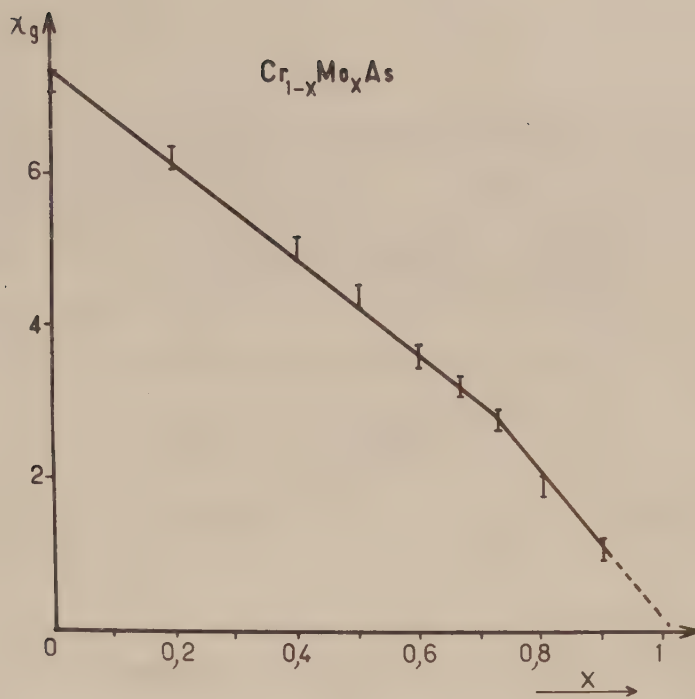


Figure 36

Courbe de variations de χ_g en fonction de x

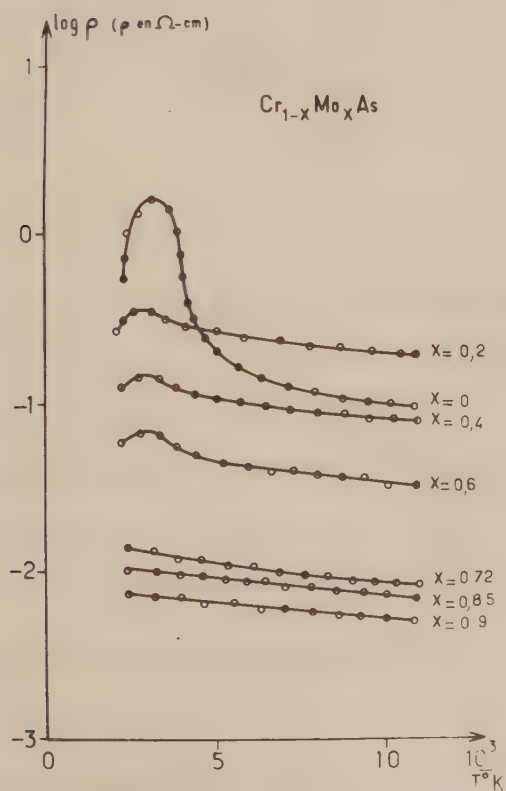


Figure 37

Courbe $\log \rho = f(1/T)$

Nous avons rassemblé dans le tableau II-10, les valeurs de χ_g pour diverses phases B31 : on remarque une diminution de ces valeurs dans les solutions solides B31 : $M_{1-x}Me_xX$ ($M = 3d$; $Me = Mo, W$; $X = As, P$) lorsque x tend vers 1 ; les valeurs de χ_g pour "MoAs" ($MoAs_{0,9}P_{0,1}$) et WP sont d'ailleurs très faibles.

TABLEAU II-10

Valeurs de χ_g ($\times 10^6$ u.e.m.C.G.S.) à 293° K pour diverses phases B31

Phases	χ_g	Phases	χ_g
$Ti_{0,33}Mo_{0,66}As$	0,30	$Ti_{0,1}W_{0,9}P$	0,22
$V_{0,8}Mo_{0,2}As$	1,35	$Cr_{0,8}Mo_{0,2}P$	3,08
$V_{0,5}Mo_{0,5}As$	0,70	$Cr_{0,66}Mo_{0,33}P$	2,64
$V_{0,33}Mo_{0,66}As$	0,40	$V_{0,33}W_{0,66}P$	0,48
$Co_{0,2}Mo_{0,8}As$	0,83	$Co_{0,1}W_{0,9}P$	0,27
$Cr_{0,8}W_{0,2}As$	4,12	WP	0,20
$MoAs_{0,9}P_{0,1}$	0,26		

Les courbes magnétiques de la solution solide $Cr_{1-x}W_xP$ (figures 38 et 39) ressemblent à celles de $Cr_{1-x}Mo_xAs$, avec apparition d'un P.I.T. pour $x > 0,6$, en accord avec l'anomalie constatée sur les courbes de variation des paramètres et du volume (figure 23) ; cette valeur de x correspond sensiblement, pour le pseudo-atome ($Cr_{0,4}W_{0,6}$), à la configuration du gaz rare Xénon ($54 e^-$).

7.2.2 Phases B31 paramagnétiques de type Curie-Weiss

Les phases qui présentent un paramagnétisme de type Curie-Weiss dérivent essentiellement du fer et du manganèse ; elles appar-

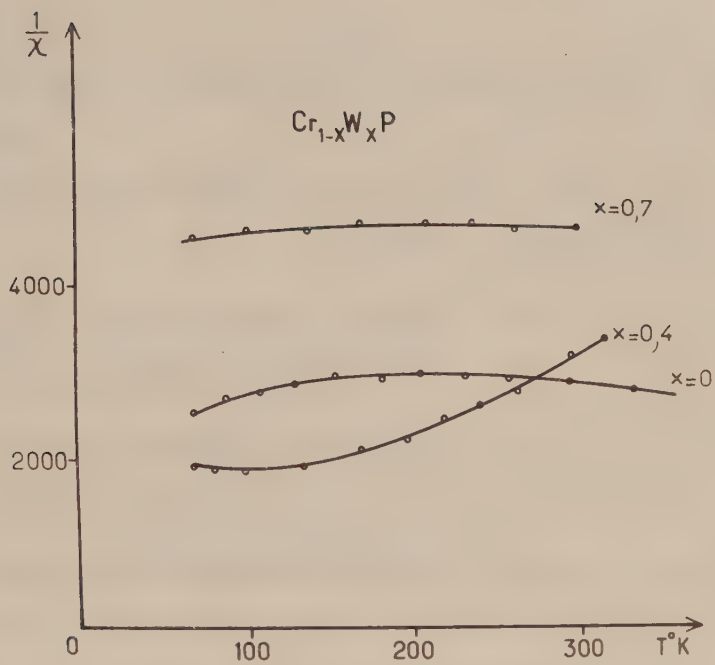


Figure 38

Courbes $1/\chi = f(T)$

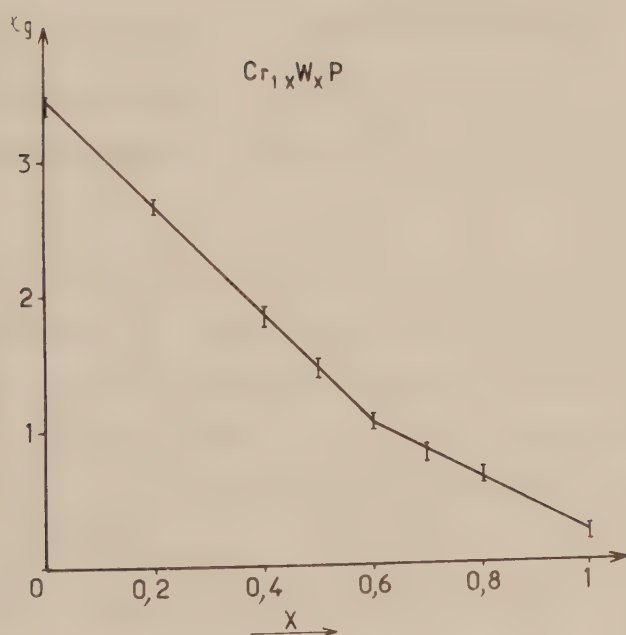


Figure 39

Courbe $\chi_g = f(x)$

tiennent aux systèmes FeAs-"MoAs", MnAs-"MoAs", FeP-WP, MnP-WP et MnP-MoP.

Nous étudierons plus en détail les solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1$) et $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ ($0 \leq x \leq 0,95$).

7.2.2.1 Etudes magnétiques et électriques de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$

7.2.2.1.1 Etude magnétique dans le domaine paramagnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$ ont été réalisées entre 70 et 800° K, pour différentes valeurs de x. La loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T + \theta_p}$ est vérifiée pour $T > 300^\circ \text{ K}$; dans cette formule, χ représente la susceptibilité molaire après corrections du diamagnétisme des éléments, C est la constante de Curie-Weiss et θ_p la température paramagnétique.

Les courbes $1/\chi = f(T)$ peuvent être classées en deux familles suivant la composition (figures 40 et 41) :

- l'une pour $0 < x \leq 0,6$ présente des courbes de même pente ;
- l'autre pour $x > 0,6$ montre des courbes dont les pentes évoluent avec la composition.

Si l'on détermine la valeur des moments effectifs $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8c}$ par atome de métal, et que l'on trace $\mu_{\text{eff}} = f(x)$ (figure 42), on constate que, pour $x > 0,6$, il y a diminution brutale du moment effectif jusqu'à la valeur $\mu_{\text{eff}} = 1,08 \mu\text{B}$ pour $\text{Mn}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{P}$, alors qu'il restait constant à $2,5 \mu\text{B}$ pour $0,1 < x \leq 0,6$. -Notons que MnP présente un moment de bas-spin de $2,9 \mu\text{B}$ ($\theta_p = 312^\circ \text{ K}$) (79), qui a été interprété par J.B. GOODENOUGH (80) et que WP montre un P.I.T. avec $\chi_g = 0,20 \times 10^{-6}$.

La modification pour $x \approx 0,6$ dans le comportement magnétique apparaît pour une configuration du pseudo-atome ($\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x$) voisine

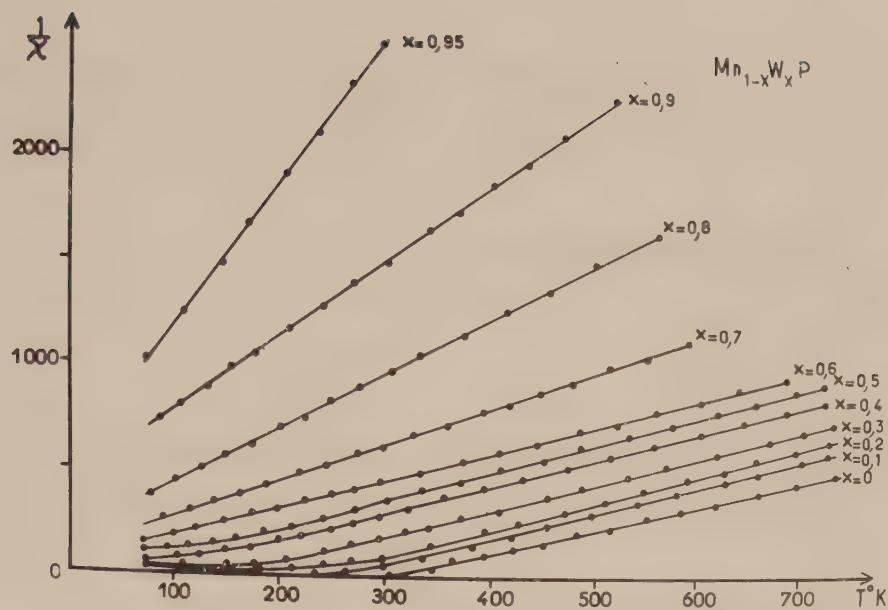


Figure 40

Courbes $1/\chi = f(T)$ pour $0 \leq x \leq 0,95$

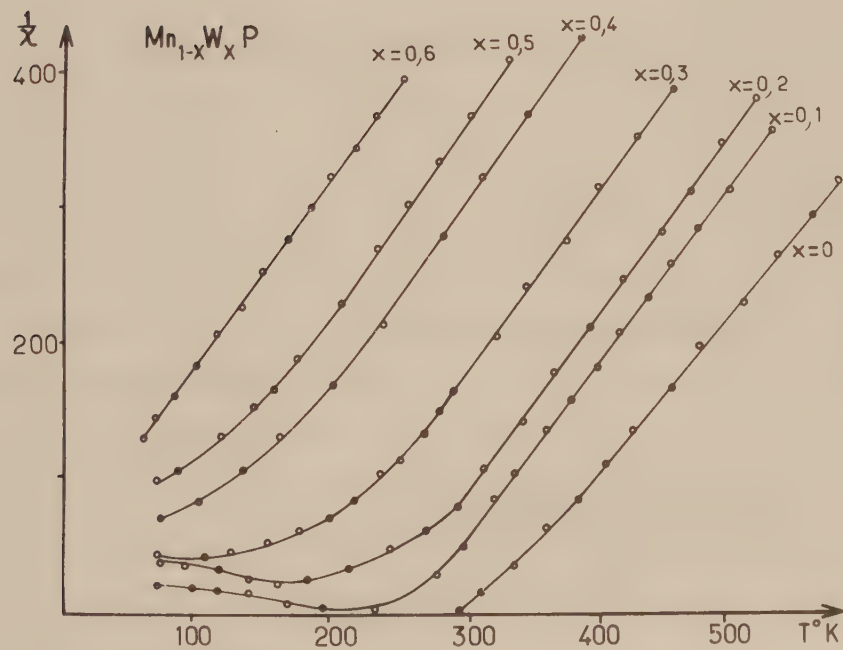


Figure 41

Courbes $1/\chi = f(T)$ pour $0 \leq x \leq 0,6$

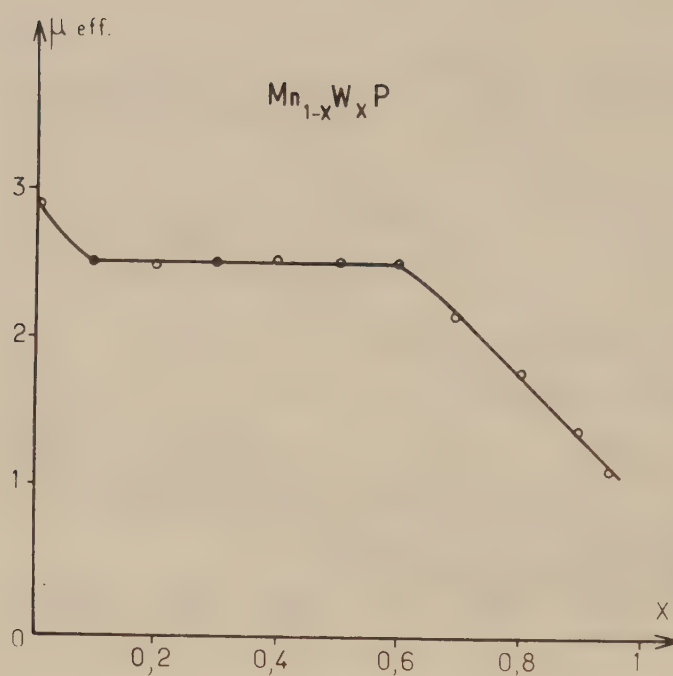


Figure 42

Courbe du moment effectif en fonction de x

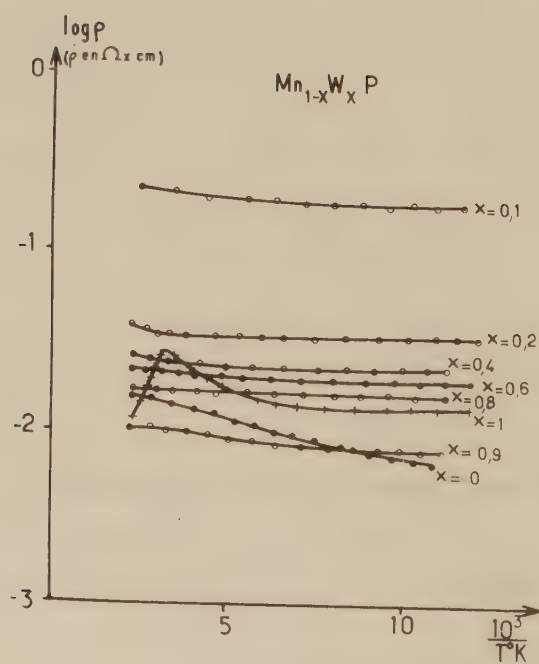


Figure 43

Courbe $\log \rho = f(1/T)$

de celle du gaz rare Xénon ($54 e^-$) ; elle doit être rapprochée de l'anomalie observée sur les courbes de variations des paramètres et du volume (figure 24).

7.2.2.1.2 Etude magnétique de

$Mn_{1-x}W_xP$ en-dessous
de $300^\circ K$

Le phosphure MnP est ferromagnétique avec $T_c = 293^\circ K$, puis présente un point de transition à $T_t = 50^\circ K$ (antiferro $\rightarrow$ ferro) (79).

La substitution du manganèse par le molybdène (figure 41) provoque un abaissement du point de Curie paramagnétique, et sans doute, une remontée de T_t , comme il a été constaté, par mesures d'aimantation, dans l'étude des solutions solides $Mn_{1-x}M_xP$ ($M = Cr, Fe, Co$) (81).

7.2.2.1.3 Mesures électriques

Les courbes $\log \rho = f(\frac{1}{T})$ sont présentées sur la figure 43 ; si l'on compare les valeurs des résistivités des échantillons étudiés dans les mêmes conditions opératoires, sauf WP qui a dû être pastillé dans des conditions différentes, on remarque tout d'abord une augmentation brutale de la résistivité lorsque l'on substitue un peu de manganèse par le tungstène ($x = 0, 1$), puis une diminution de cette résistivité lorsque x tend vers 1 dans la solution solide $Mn_{1-x}W_xP$.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante : dans MnP, la chaîne type I prédomine, la substitution du manganèse par le tungstène fait diminuer l'influence de cette chaîne au détriment de la chaîne II, ce qui se traduit par un renforcement progressif du caractère métallique.

Il semblerait que dans MnP et WP l'influence de l'une ou l'autre des chaînes I et II conduisent sensiblement aux mêmes valeurs de résistivité.

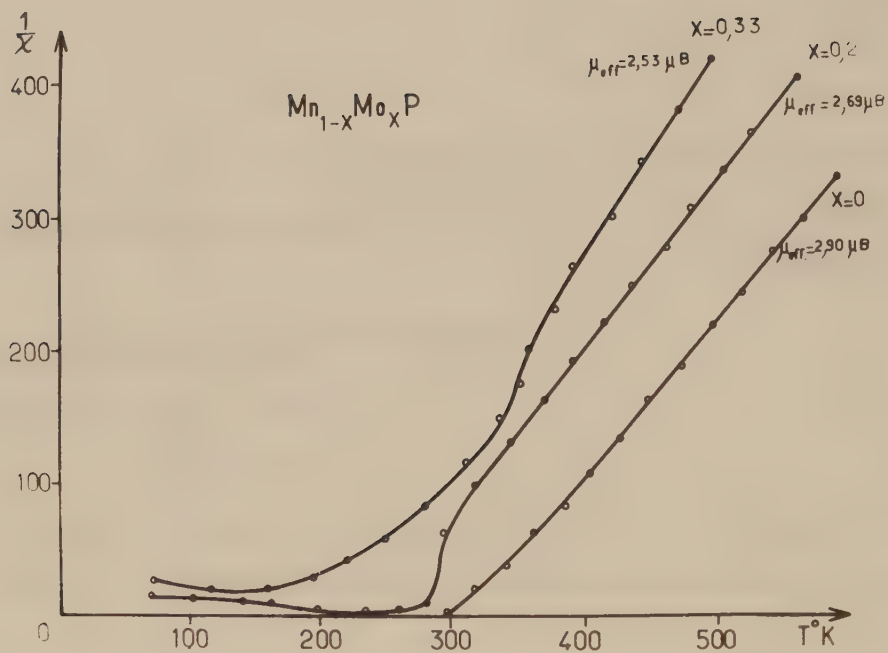


Figure 44

Courbes $1/\chi = f(T)$.

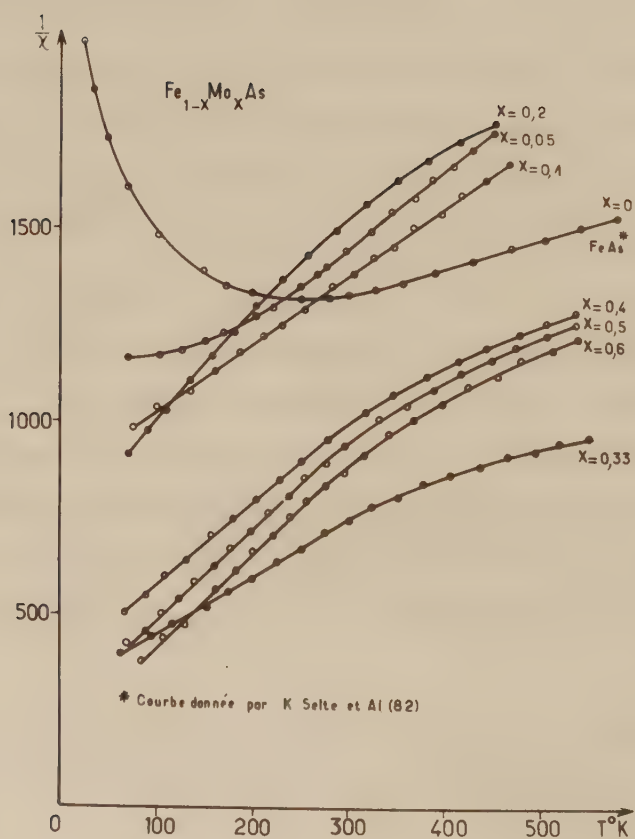


Figure 45

Courbes $1/\chi = f(T)$
pour $0 \leq x \leq 0,6$

7.2.2.2 Etude magnétique de $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{P}$ $0 \leq x \leq 0,33$

Cette solution solide ne suit la loi de Curie-Weiss qu'au-dessus de 380°K ; le moment effectif varie de $2,9 \mu\text{B}$ pour MnP à $2,53 \mu\text{B}$ pour $\text{Mn}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{P}$.

En-dessous de 380°K , on observe, lorsque x augmente, une diminution de la température de Curie paramagnétique (figure 44).

7.2.2.3 Etude magnétique de $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ $0 \leq x \leq 0,95$

Le binaire FeAs est héliomagnétique avec une température de Néel, déterminée par diffraction de neutrons : $T_N = 77^\circ \text{K}$ (82). Nous avons représenté sur les figures 45 et 46 les courbes de variations de $1/\chi = f(T)$ pour diverses valeurs de x dans la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$:

- Pour $0,2 \leq x \leq 0,6$, ces courbes montrent une courbure vers les températures les plus élevées, mais en-dessous de 300°K elles sont presque linéaires (figure 45) : ceci permet le calcul approché de leurs moments effectifs.

- Par contre, pour $x > 0,6$, ces courbes suivent parfaitement la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T + \theta_p}$ (figure 46).

Dans tous le domaine de composition, θ_p est négatif et atteint une valeur maximale de -40°K pour $0,66 \leq x \leq 0,75$ (figure 47), ce qui conduit à un chevauchement des courbes $1/\chi = f(T)$; ceci a également été observé par K. SELTE, A. KJEKSHUS et T.O. OFTEDAL, lors de leur étude magnétique de la solution solide $\text{V}_{1-t}\text{Fe}_t\text{As}$ (83). La figure 48 présente les valeurs des moments effectifs par atome de métal en fonction de x : il y a diminution brutale de μ_{eff} pour la composition $x = 0,66$, ce qui concorde avec les résultats cristallographiques (figure 13) et conduit à une configuration du pseudo-atome ($\text{Fe}_{0,33}\text{Mo}_{0,66}$) voisine de celle du Krypton ($36 e^-$).

Il est à noter que pour $\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$, nous trouvons encore

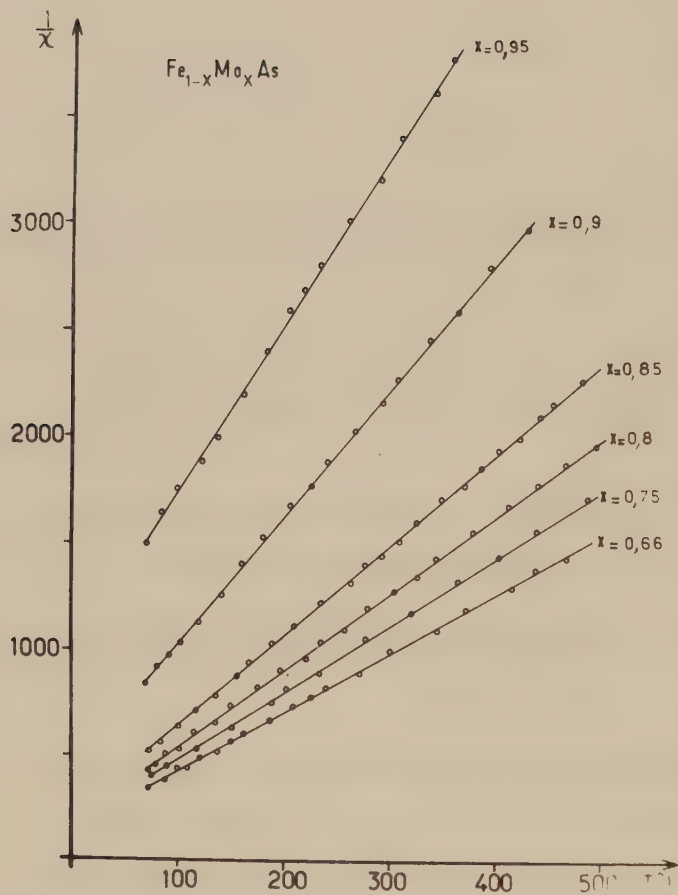


Figure 46

Courbes $1/\chi = f(T)$ pour
 $x > 0,66$

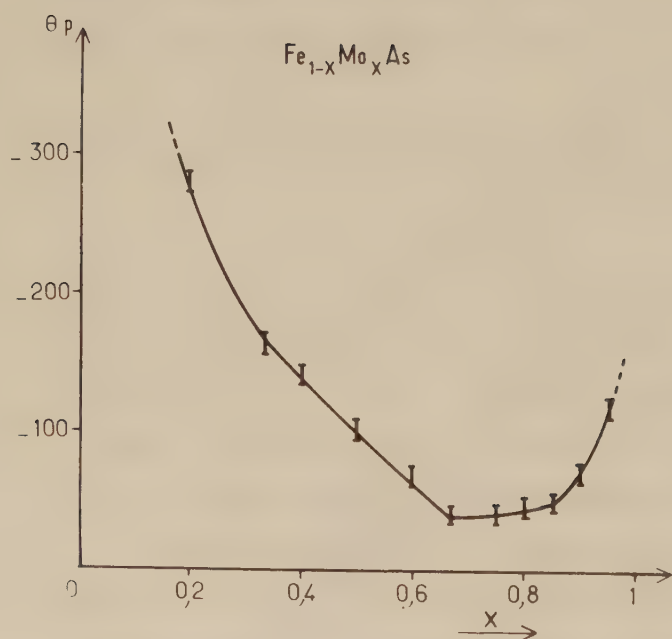


Figure 47

Courbe de $\Theta_p = f(x)$

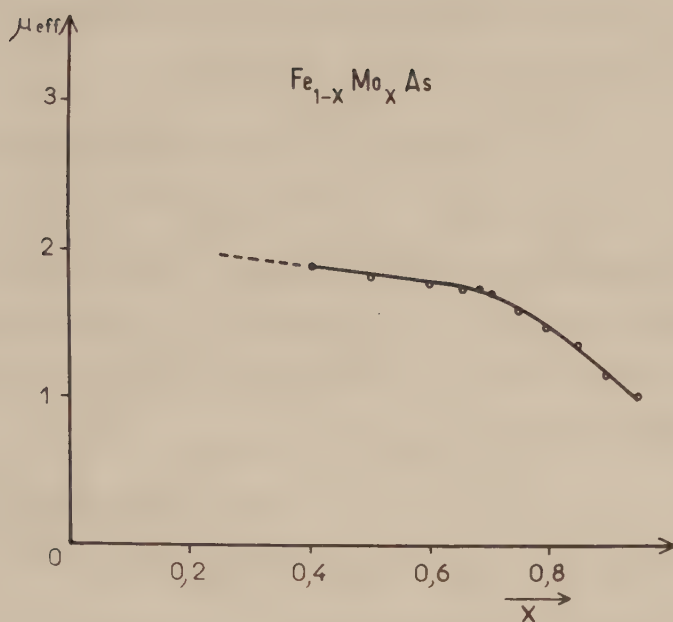


Figure 48

Courbe du moment effectif en fonction de x .

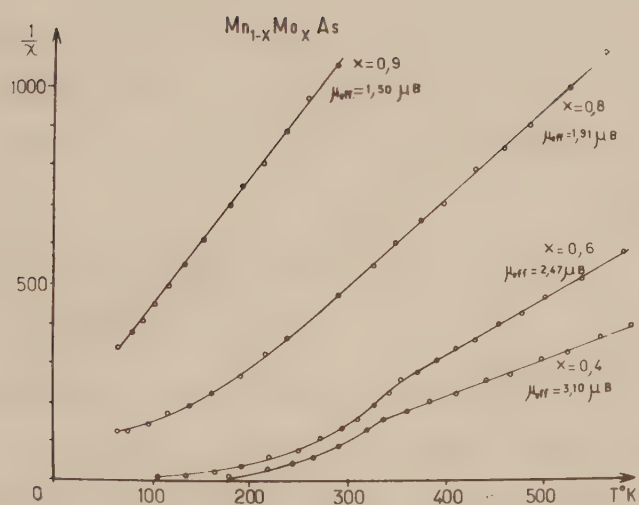
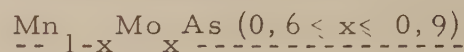


Figure 49

Courbes $1/\chi = f(T)$ pour $0,4 \leq x \leq 0,9$

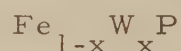
un moment de $1,03 \mu\text{B}$ alors que "MoAs" est paramagnétique de type Pauli : $\chi_g = 0,26 \times 10^{-6} \text{ u.e.m.C.G.S.}$

7.2.2.2.3 Etude magnétique de



Les résultats concernant cette solution solide sont donnés sur la figure 49 ; au-dessus de 350°K , les courbes $1/\chi = f(T)$ suivent la loi de Curie-Weiss avec des moments effectifs par atome de métal comparables à ceux trouvés dans $\text{Mn}_{1-x} \text{W}_x \text{P}$.

7.2.2.2.4 Etude magnétique de



Le binaire FeP est héliomagnétique avec $T_N = 126^\circ \text{K}$ (81), ; la loi de Curie-Weiss n'est vérifiée qu'entre 300 et 700°K ($\mu_{\text{eff}} = 1,83 \mu\text{B}/\text{atome de fer}$, $\theta_p = 1000^\circ \text{K}$) (84). Dans ce domaine de température, les solutions solides $\text{Fe}_{1-x} \text{W}_x \text{P}$, pour $0 < x \leq 0,1$ et $0,4 \leq x \leq 0,7$, présentent un comportement magnétique voisin de FeP (figure 50) ; par contre, pour des compositions $0,7 \leq x \leq 1$, les susceptibilités deviennent faibles et varient peu en fonction de la température. Ainsi, pour $x = 0,8$ $\chi_g = 0,9 \times 10^{-6}$ à 293°K et $0,5 \times 10^{-6}$ à 700°K alors que pour $x = 0,1$, on trouve $\chi_g = 4,92 \times 10^{-6}$ à 293°K et $3,03 \times 10^{-6}$ à 700°K .

7.2.2.2.5 Etude magnétique de



Les courbes $1/\chi = f(T)$, pour $x = 0$ et $x = 0,1$, sont données sur la figure 51 ; le minimum observé pour CoAs, à 225°K , et qui ne correspond pas à l'apparition d'un ordre magnétique (65), disparaît pour $\text{Co}_{0,9} \text{Mo}_{0,1} \text{As}$; $\mu_{\text{eff}} = 1,15 \mu\text{B}$ pour $\text{Co}_{0,9} \text{Mo}_{0,1} \text{As}$, valeur identique à celle trouvée pour CoAs.

Pour $0,75 \leq x \leq 0,95$, la susceptibilité varie peu avec la température ; pour la composition $\text{Co}_{0,2} \text{Mo}_{0,8} \text{As}$: $\chi_g = 0,83 \times 10^{-6} \text{ u.e.m.C.G.S.}$ à 293°K .

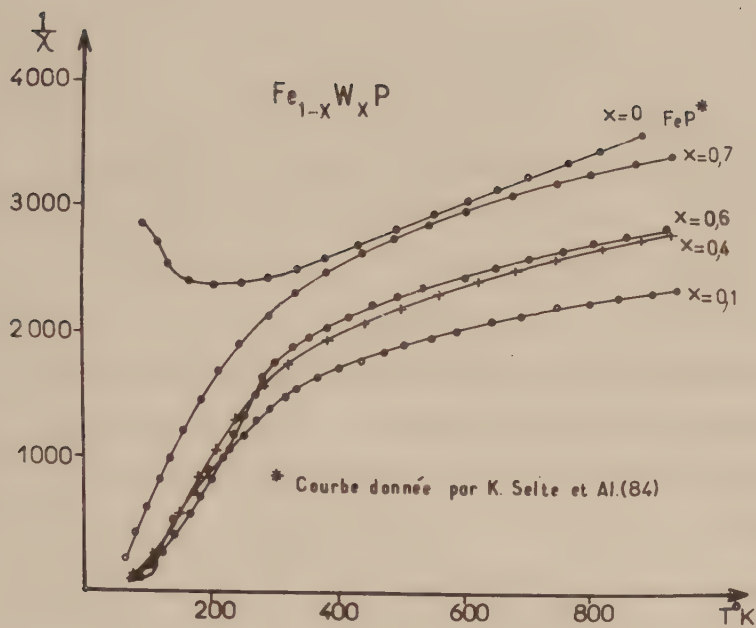


Figure 50

Courbes $1/X = f(T)$

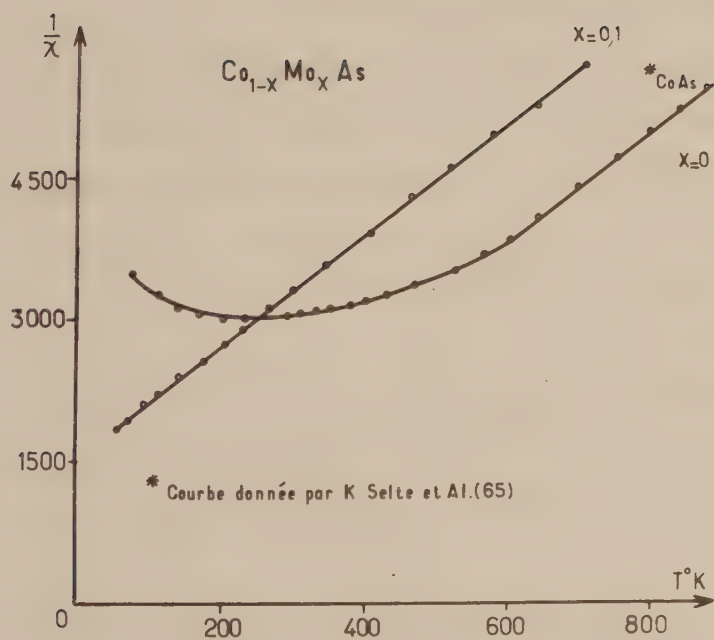


Figure 51

Courbes $1/X = f(T)$

7.3 Conclusion

L'étude des chaînes métal-métal dans la structure B31 a montré que pour "MoAs" et WP, contrairement aux arséniures et phosphures 3d, excepté VAs, la chaîne régulière en zigzag de type II présentait les plus courtes distances métal-métal.

Les courbes de variations des paramètres et du volume dans les diverses solutions solides B31 ont montré des anomalies que l'on peut relier à des phénomènes magnétiques : l'égalité des distances métal-métal dans les chaînes de type I et II doit correspondre à ces anomalies ; au-delà, la chaîne de type II prédomine : les phases sont alors paramagnétiques et dépendent faiblement de la température ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ ou $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$), ou paramagnétiques de type Pauli ($\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$, $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$) - les composés limites "MoAs" et WP étant paramagnétiques de type Pauli ($\chi_g \approx 0,2 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.)- ; les mesures électriques montrent également un renforcement du caractère métallique quand on tend vers "MoAs" et WP.

Ces divers résultats expérimentaux peuvent être confrontés avec ceux prévus par les modèles de bande de J.B. GOODENOUGH (80), B.F. STEIN et R.H. WALMSLEY (78). Ces auteurs proposent un état de valence formelle $\text{M}^{3+}\text{X}^{3-}$ pour les arséniures et phosphures 3d (B31) et considèrent que les niveaux 3d du métal forment un "gap" entre la bande de valence occupée par les électrons s et p du phosphore et une bande de conduction vide.

La composante trigonale du champ cristallin fait éclater les orbitales e_g dirigées vers les atomes X et les orbitales t_{2g} dirigées vers les atomes métalliques M ; ces dernières sont donc seules concernées par la liaison métal-métal.

Les niveaux pour lesquels la distance métal-métal R est inférieure à la distance critique R_c s'élargissent pour former une bande : les électrons sont alors itinérants ; par contre, pour $R > R_c$, le recouvrement est peu important et le modèle d'électrons localisés prédomine.

J.B. GOODENOUGH a déterminé de manière semi-empirique la valeur de R_c pour MnP (3,15 Å) et en a déduit les valeurs de R_c (tableau II-11) pour les autres binaires B31.

TABLEAU II-11

Phase	R_c (Å)
VAs	3,21
CrAs, CrP	3,18
MnAs, MnP	3,15
FeAs, FeP	3,12
CoAs, CoP	3,03
"MoAs"*	4,06
WP *	4,54

* Les orbitales 4d et 5d étant plus étendues que les orbitales 3d, les valeurs des rayons critiques pour "MoAs" et WP sont nettement plus élevées.

Pour les arséniures et phosphures 3d, les distances R se situent de part et d'autre de la distance critique R_c (tableaux I-1, I-2 et II-9), ce qui a conduit J.B GOODENOUGH, B.F. STEIN et R.H. WALMSLEY à proposer le schéma de bande représenté sur la figure 52.

(Les fonctions d'onde des niveaux Γ_{01}^1 et Γ_{03}^1 correspondent à $R < R_c$, alors que la fonction d'onde de Γ_{03}^2 correspond à $R > R_c$).

Si les niveaux Γ_{03}^2 sont occupés partiellement, comme pour MnP ($Mn^{3+} = 3d^5$), il y a éclatement de tous les niveaux et création d'un moment localisé. J.B. GOODENOUGH propose une structure de bas-

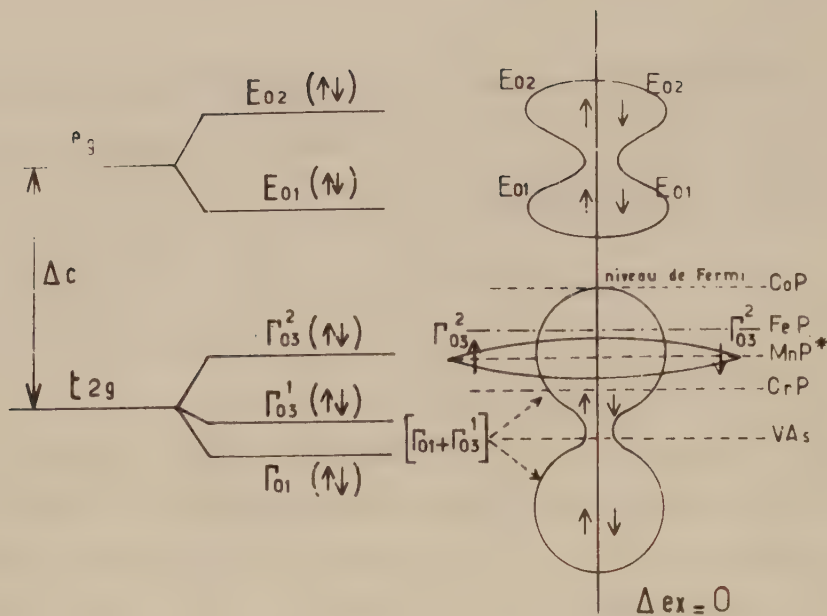


Figure 52

Schéma de bandes pour les arsénures et phosphures B31

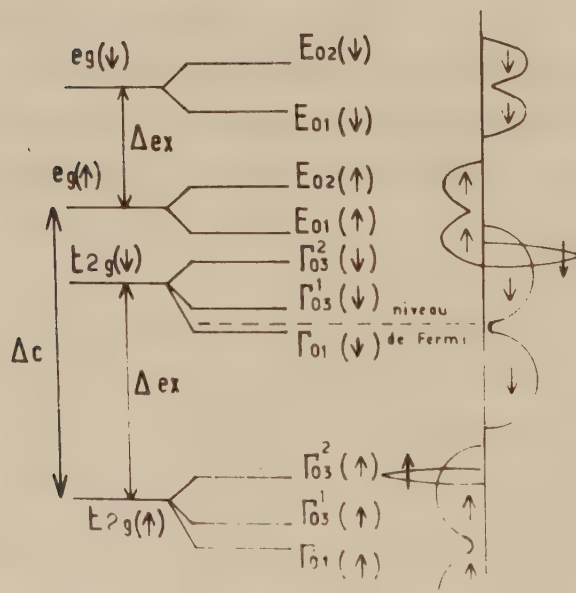


Figure 53

Schéma de bande pour MnP

spin ($\Delta_{\text{échange}} < \Delta_{\text{champ cristallin}}$) pour rendre compte des propriétés magnétiques de MnP (figure 53).

Les distances métal-métal dans "MoAs" et WP (tableaux I-3, I-6) sont toutes inférieures à R_c (tableau II-11), aussi les trois électrons du molybdène et du tungstène doivent se répartir dans la bande d'électrons collectifs (Γ_{01} et Γ_{03}^1) : les niveaux de Fermi de "MoAs" et de WP doivent être voisins de celui de CrP ($\text{Cr}^{3+} : d^3$).

Toutefois, cette disposition ne serait pas conforme à nos résultats expérimentaux : en effet, "MoAs" et WP présentent un P.I.T. très faible alors que CrP et VAs montrent un paramagnétisme qui varie légèrement avec la température ($\chi_g = 3,4$ et $1,40 \times 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. respectivement, à 293°K). ; de plus, les caractères pyramidaux Δp de "MoAs" et de WP sont légèrement supérieurs à ceux de VAs et CrP (tableaux II-6, II-8 ; figures 32, 34) ; ces résultats impliquent que les niveaux de Fermi de "MoAs" et de WP devraient être placés en-dessous de celui de CrP et près de celui de VAs : dès lors, il faudrait envisager pour "MoAs" et WP une configuration formelle voisine de d^2 et non plus d^3 .

Ce résultat est compatible avec l'existence des chaînes Mo-Mo et W-W en zigzag : en effet, ces chaînes sont irrégulières pour une configuration d^3 - CoMo_2S_4 -, alors qu'elles sont régulières pour une configuration d^2 (sites octaédriques) - βMoTe_2 et WTe_2 - (cf. figure 10). Ces deux tellurures sont d'ailleurs des conducteurs métalliques comme "MoAs" et WP, et présentent également un paramagnétisme indépendant de la température (85) :

$$\begin{aligned}\chi_g &= 0,59 \times 10^{-6} \text{ u.e.m. C.G.S. pour } \beta\text{MoTe}_2 \\ \chi_g &= 0,65 \times 10^{-6} \text{ u.e.m. C.G.S. pour } \text{WTe}_2.\end{aligned}$$

VIII - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ et $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{As}$ ($0,02 \leq x \leq 0,1$)

Rappelons que MnAs présente deux variétés allotropiques (62) : l'une hexagonale (H) type NiAs pour $t < 40^\circ \text{ C}$ et $t > 125^\circ \text{ C}$, l'autre orthorhombique (O) type MnP pour $40^\circ \text{ C} \leq t \leq 125^\circ \text{ C}$, de volume molaire inférieur à la précédente (figure 28 a). La variété orthorhombique a pu être stabilisée par effet de pression (86) (87), ou par substitution de l'arsenic par le phosphore pour des compositions voisines de $\text{MnAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$ (81) (88-91) - dans ce dernier cas, la transformation $\text{O} \rightarrow \text{H}$ s'effectue à $t = 167^\circ \text{ C}$.

Cette stabilisation a été également réalisée par substitution du manganèse par le fer (92) ou le chrome (93), dans des solutions solides de compositions limites : $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{As}$ et $\text{Mn}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{As}$ (transformations $\text{O}(\text{MnP}) \rightarrow \text{H}(\text{NiAs})$ s'effectuant à environ 300 et 250° C respectivement).

Dans ces divers cas de stabilisation, les volumes molaires sont toujours inférieurs à celui de MnAs hexagonal, en accord avec les rayons métalliques du manganèse, du fer, du chrome ou les rayons de covalence de l'arsenic et du phosphore (tableaux A-1 et A-2).

Du point de vue magnétique, la variété orthorhombique présente toujours un moment de bas-spin ($\approx 2,5 \mu\text{B}$) et la variété hexagonale un moment de haut-spin ($\approx 4,9 \mu\text{B}$) - MnAs est également ferromagnétique en-dessous de 40° C .

Lors de l'étude des systèmes MAS -" MoAs " et MAS -(WAs), nous avons isolé deux solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{As}$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), avec $0,02 \leq x \leq 0,1$, que nous allons étudier maintenant.

8.1 Préparation et étude radiocristallographique

Ces deux solutions solides ont été préparées à 930° C ; ces phases sont isotypes et leurs diagrammes X présentent des raies de surstructure par rapport à la maille hexagonale de MnAs.

Des monocristaux ont été préparés par synthèse directe à 1000° C suivie d'une trempe : leur symétrie est hexagonale, le groupe de Laue est 6/mmm ; les extinctions systématiques observées : $hh2hl$ ($l = 2n+1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$; leurs paramètres a' et c' se déduisent de ceux de MnAs hexagonal ($a_{hex} = 3,724 \text{ \AA}$, $c_{hex} = 5,706 \text{ \AA}$) par les relations : $a' \approx 2 a_h$, $c' \approx c_h$.

Ainsi, pour :

$$\begin{array}{llll} \text{Mn}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{As} & a' = 7,255 \text{ \AA} & c = 5,710 \text{ \AA} & V/Z = 32,54 \text{ \AA}^3 \\ & d_{cal} = 6,73 & d_{obs} = 6,63 & \\ \text{Mn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{As} & a' = 7,290 \text{ \AA} & c = 5,716 \text{ \AA} & V/Z = 33,00 \text{ \AA}^3 \\ & d_{cal} = 6,88 & d_{obs} = 6,69 & \end{array}$$

le nombre de motifs par maille est $Z = 8$.

L'étude radiocristallographique, sur poudre, de $\text{Mn}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{As}$ a été effectuée entre -173° C et 448° C (figure 54), sur compteur proportionnel, à l'aide d'un cryostat et d'une chambre haute température. A $t = -173^\circ \text{ C}$, le diagramme X s'indexe dans une maille orthorhombique type MnP :

$$a = 5,566 \text{ \AA} \quad b = 3,490 \text{ \AA} \quad c = 6,155 \text{ \AA} \quad c/b = 1,764$$

A $t = -100^\circ \text{ C}$, les paramètres deviennent :

$$a = 5,570 \text{ \AA} \quad b = 3,518 \text{ \AA} \quad c = 6,180 \text{ \AA} \quad c/b = 1,754$$

et à $t = -50^\circ \text{ C}$:

$$a = 5,586 \text{ \AA} \quad b = 3,575 \text{ \AA} \quad c = 6,236 \text{ \AA} \quad c/b = 1,744$$

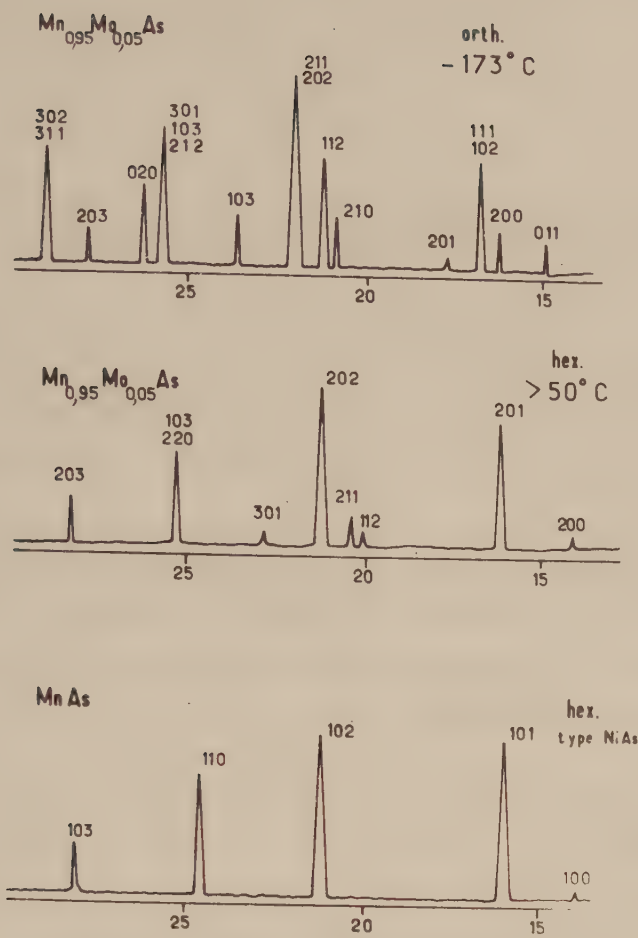


Figure 54

Diagrammes de diffraction
X de $\text{Mn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{As}$
et de MnAs

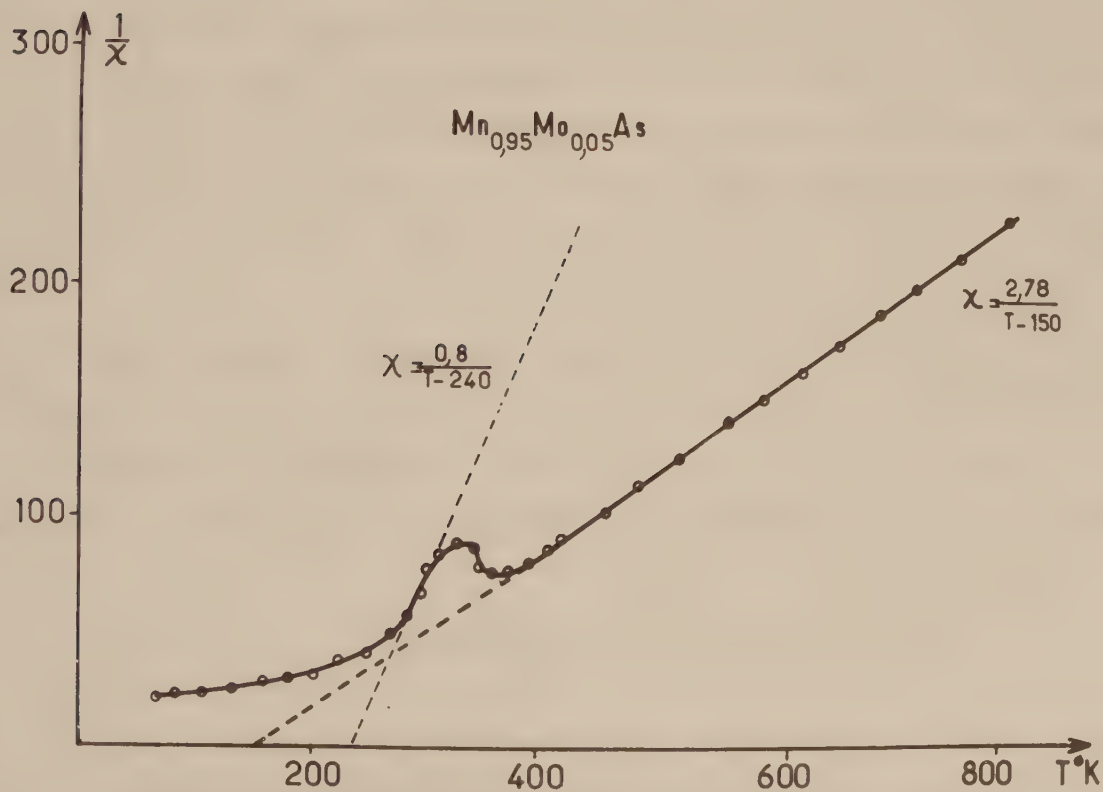


Figure 55

Courbe de variations de $1/\chi = f(T)$ pour $\text{Mn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{As}$.

le rapport c/b converge donc vers la valeur $\sqrt{3}$ à mesure que la température s'élève.

Au-dessus de 50°C , le diagramme X s'indexe dans la maille hexagonale (a' , c') quadruple de la maille de type NiAs (a_h , c_h). La transformation de phase $O \rightarrow H$ se situe donc au voisinage de la température ambiante.

La substitution du manganèse par le molybdène (ou le tungstène), qui s'accompagne d'une diminution des volumes molaires, conduit à basse température à la stabilisation de la variété orthorhombique de MnAs, ce qui équivaut à l'effet de pression.

8.2 Etude magnétique

La courbe $1/\chi = f(T)$ pour la phase $\text{Mn}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{As}$, présentée sur la figure 55, montre une anomalie pour une température voisine de 45°C ($\approx 320^\circ \text{K}$) et deux domaines paramagnétiques : le premier pour $280^\circ \text{K} < T < 300^\circ \text{K}$, le second pour $T > 400^\circ \text{K}$; les valeurs des moments effectifs sont respectivement de $2,55 \mu\text{B}$ ($\Theta_p = 240^\circ \text{K}$) et $4,72 \mu\text{B}$ ($\Theta_p = 150^\circ \text{K}$), soit pour le manganèse un moment de bas-spin en symétrie orthorhombique et un moment de haut-spin en symétrie hexagonale.

Ces résultats sont en bon accord avec, par exemple, ceux de H. IDO (90) relatifs à $\text{MnAs}_{0,9}\text{P}_{0,1}$: $\mu_{\text{eff}} = 2,20 \mu\text{B}$ ($\Theta_p = 243^\circ \text{K}$) et $5,00 \mu\text{B}$ ($\Theta_p = 146^\circ \text{K}$) ; toutefois, dans son étude, la transformation de phase à 167°C (440°K) correspond au passage $O(\text{MnP}) \rightarrow H(\text{NiAs})$.

8.3 Hypothèse structurale et discussion

A basse température, le manganèse et le molybdène (ou tungstène) occupent de façon statistique les positions 4c du groupe Pnma en symétrie orthorhombique de type MnP ; à haute température,

le nombre de motifs par maille $Z = 8$, en symétrie hexagonale dérivée de NiAs, conduit à envisager une disposition structurale dans le groupe $P6_3/mmc$ déduite des positions atomiques du manganèse et de l'arsenic dans MnAs ($Z = 2$), après avoir quadruplé cette maille (tableau II-12, figure 56).

Le molybdène ou le tungstène devraient se substituer partiellement au manganèse sur les positions 2a, ce qui entraînerait une plus grande déformation des sites octaédriques.

TABLEAU II-12

Positions atomiques de $Mn_{0,95}Me_{0,05}As$ déduites de celles de MnAs

MnAs		$Mn_{0,95}Me_{0,05}As$ (Me = Mo, W)	
$P6_3/mmc$		$P6_3/mmc$	
Mn 2a	$0\ 0\ 0, 0\ 0\ \frac{1}{2}$	6 Mn	6g $\frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
		2 (Mn, Mo)	2a $0\ 0\ 0, 0\ 0\ \frac{1}{2}$
As 2c	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$	6 As _I	6h $x\ 2x\ \frac{1}{4}, 2\bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{4}, x\ \bar{x}\ \frac{1}{4}$ $\bar{x}\ 2\bar{x}\ \frac{3}{4}, 2x\ x\ \frac{3}{4}, \bar{x}\ x\ \frac{3}{4}$ ($x \approx \frac{1}{6}$)
		2 As _{II}	2d $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4}, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{4}$

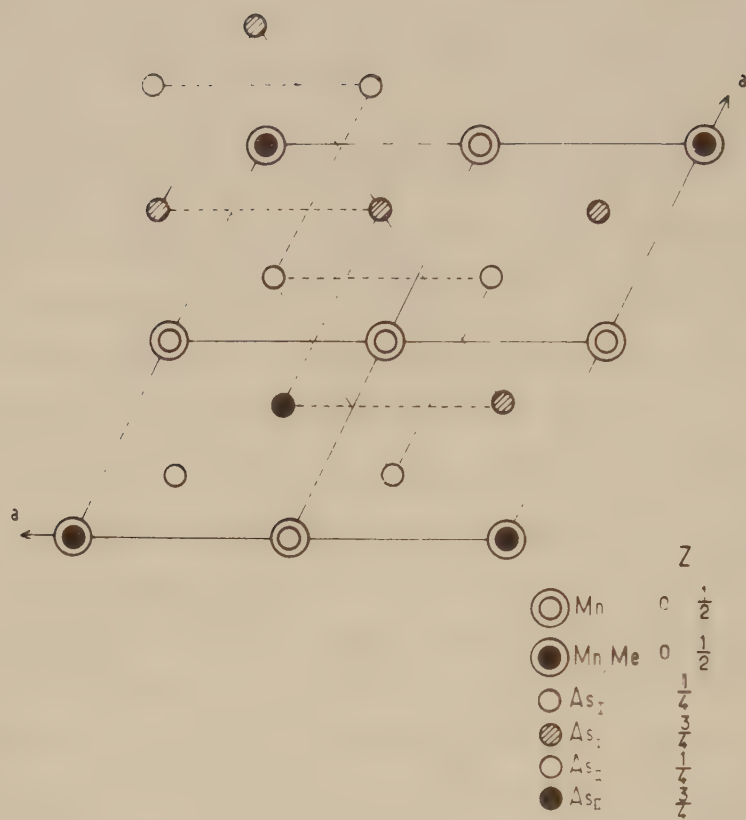


Figure 56

Hypothèse structurale de $\text{Mn}_{0,95}\text{Me}_{0,05}\text{As}$

IX - ETUDE DE NiMo_2As_3 ET DE NiW_2P_3

9.1 Préparation et caractérisation

9.1.1 Préparation et non-stoechiométrie

Les systèmes NiAs-"MoAs" et NiP-WP présentent deux phases de compositions $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_{0,66}\text{As}$ et $\text{Ni}_{0,33}\text{W}_{0,66}\text{P}$, soit : NiMo_2As_3 et NiW_2P_3 . Ces phases admettent une non-stoechiométrie par défaut de nickel et doivent s'écrire : $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ ($0,7 \leq x \leq 1$) et $\text{Ni}_x\text{W}_2\text{P}_3$ ($0,75 \leq x \leq 1$).

Elles sont préparées par synthèse directe à partir des éléments, à 900°C pour la première, et 1100°C pour la seconde ; plusieurs recuits ont été nécessaires.

9.1.2 Caractérisation cristallographique

L'examen radiocristallographique sur monocristal montre qu'elles cristallisent dans le système monoclinique et sont isotypes : groupe de Laüé 2/m, groupes spatiaux possibles Cm, C2, C2/m compatibles avec les extinctions systématiques relevées sur hkl : $h+k = 2n+1$. Les mesures de densité conduisent à :

pour NiMo_2As_3	$d_{\text{obs}} = 8,32$	$d_{\text{cal}} = 8,54$	$Z = 4$
pour NiW_2P_3	$d_{\text{obs}} = 10,04$	$d_{\text{cal}} = 10,31$	$Z = 4$

Nous avons représenté sur la figure 57 la courbe de densité observée en fonction de x dans la solution solide $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$.

Les valeurs des paramètres, pour diverses compositions, sont rassemblées dans le tableau II-13 et les diagrammes X de NiMo_2As_3 et NiW_2P_3 sont présentés en annexe (tableaux B-19 et B-20).

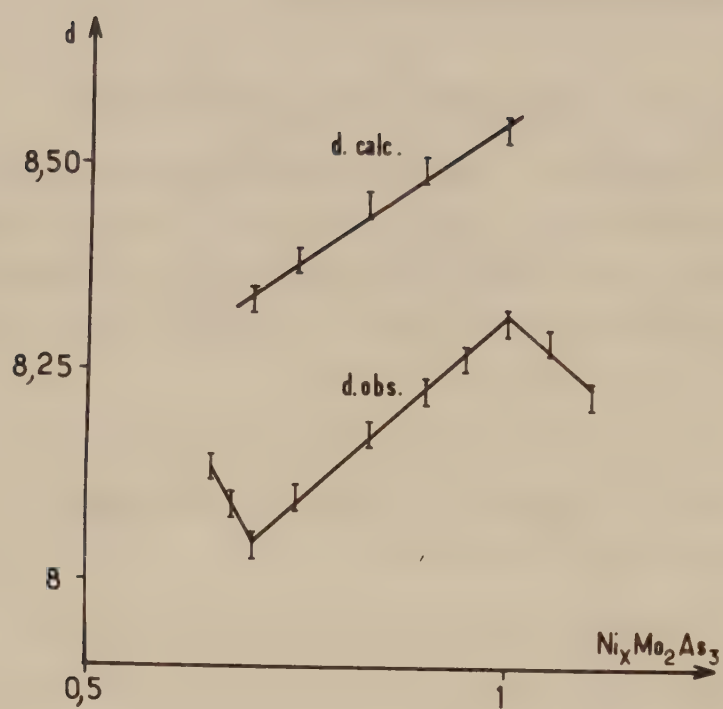


Figure 57

Densités observée et calculée de $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$

TABLEAU II-13

Paramètres pour diverses compositions de $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ et $\text{Ni}_x\text{W}_2\text{P}_3$

	$\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$			$\text{Ni}_x\text{W}_2\text{P}_3$	
	x = 0,7	x = 0,83	x = 1	x = 0,75	x = 1
a	13,036(6)	13,029(5)	13,054(5)	12,569(4)	12,598(4)
b	3,318(1)	3,327(1)	3,343(1)	3,225(1)	3,240(1)
c	8,760(2)	8,742(2)	8,781(3)	8,482(3)	8,526(3)
β	105°58(2)	105°32(2)	105°13(2)	105°83(2)	106°01(2)

9.2 Structure de NiMo_2As_3

9.2.1 Enregistrement des intensités

L'étude structurale de $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ a été réalisée sur monocristal. L'enregistrement de 3805 intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-3 (λ MoK α = 0,711 Å), à l'aide d'un monocristal parallélépipédique de dimensions 0,07 x 0,04 x 0,04 mm (μR = 1,55). Les conditions d'enregistrement sur hkl sont les suivantes : $-20 \leq h \leq +20$ $0 \leq k \leq 9$ $-16 \leq l \leq +16$. Après rejet des taches telles que $\sigma(I)/I > 2$ et moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 1304 réflexions indépendantes ont été conservées. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption.

9.2.2 Détermination structurale

Les positions atomiques, après exploitation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle dans le groupe C2/m, ont été affinées jusqu'à un facteur $R = 0,10$.

TABLEAU II-14

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes de NiMo_2As_3

		x	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	Beq
Ni_I	(2b) $\tau = 1$	0,5	0	13,4(9)	300(10)	35 (2)	6,0(9)	1,11
Ni_{II}	(2c) $\tau = 0,66$	0	0,5	15 (2)	240(30)	190 (30)	27 (4)	2,49
Mo_I	(4i)	0,17550(6)	0,37806(9)	9,2(3)	154(5)	15,0(7)	3,4(3)	0,56
Mo_{II}	(4i)	0,32461(6)	0,13127(9)	9,8(4)	152(5)	15,4(7)	4,3(4)	0,57
As_I	(4i)	0,98234(8)	0,19531(9)	11,6(5)	167(7)	32,6(9)	1,8(5)	0,84
As_{II}	(4i)	0,68218(8)	0,15661(9)	11,5(4)	162(6)	17,6(8)	3,8(4)	0,65
As_{III}	(4i)	0,37591(8)	0,43632(9)	11,4(5)	264(8)	20,5(9)	4,9(5)	0,83

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme : $\exp [-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23})]$
 Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients Beq sont les facteurs de température isotropes équivalents ($\text{\AA}^2$) calculés à partir des β_{ij} . Tous les facteurs β sont multipliés par 10^4 . $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$.

Après affinement des facteurs de température et des taux d'occupation du nickel, les valeurs finales des facteurs R et R pondéré sont : $R = 0,060$, $R_H = 0,061$. Les affinements des taux d'occupation du nickel ont donné les résultats suivants :

$$\tau_{\text{Ni(I)}} = 1 \qquad \tau_{\text{Ni(II)}} = 0,66$$

Si l'on considère un écart-type de 2σ , nous pouvons fixer pour x la valeur $0,81 < x < 0,85$. Les séries différences, que nous avons réalisées, n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Nous avons attribué au monocristal la composition $\text{Ni}_{0,83}\text{Mo}_2\text{As}_3$.

L'étude dans les groupes Cm ou C2 n'a pas apporté de différences notables et la structure est décrite dans le groupe C2/m. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont présentés dans le tableau II-14.

La figure 58 représente la projection de la structure sur le plan (010). Les distances interatomiques, les angles de valence et les équations des plans moyens sont donnés dans les tableaux II-15, II-16 et II-17.

9.2.3 Description structurale

La structure de NiMo_2As_3 dérive de NiAs avec un empilement hexagonal ABAB déformé d'arsenic suivant la rangée $[\bar{1}0\bar{1}]$; les sites octaédriques sont occupés de façon ordonnée par les atomes de nickel et de molybdène. Elle peut se décrire comme la juxtaposition de chaînes d'octaèdres (MoAs_6) et (NiAs_6) accolés par une face selon $[\bar{1}0\bar{1}]$ et reliés par une arête suivant $[\bar{1}02]$ (figure 59). Les octaèdres (NiAs_6) sont presque réguliers et présentent des distances moyennes $\text{Ni-As} = 2,426 \text{ \AA}$, voisines de celles qui existent dans NiAs ($\text{Ni-As} = 2,437 \text{ \AA}$) (66). Les octaèdres ($\text{Ni}_{\text{II}}\text{As}_6$) par contre, sont plus déformés (coordination 4+2) ; ce sont ces octaèdres qui peuvent avoir un taux d'occupation en nickel variable avec la composition.

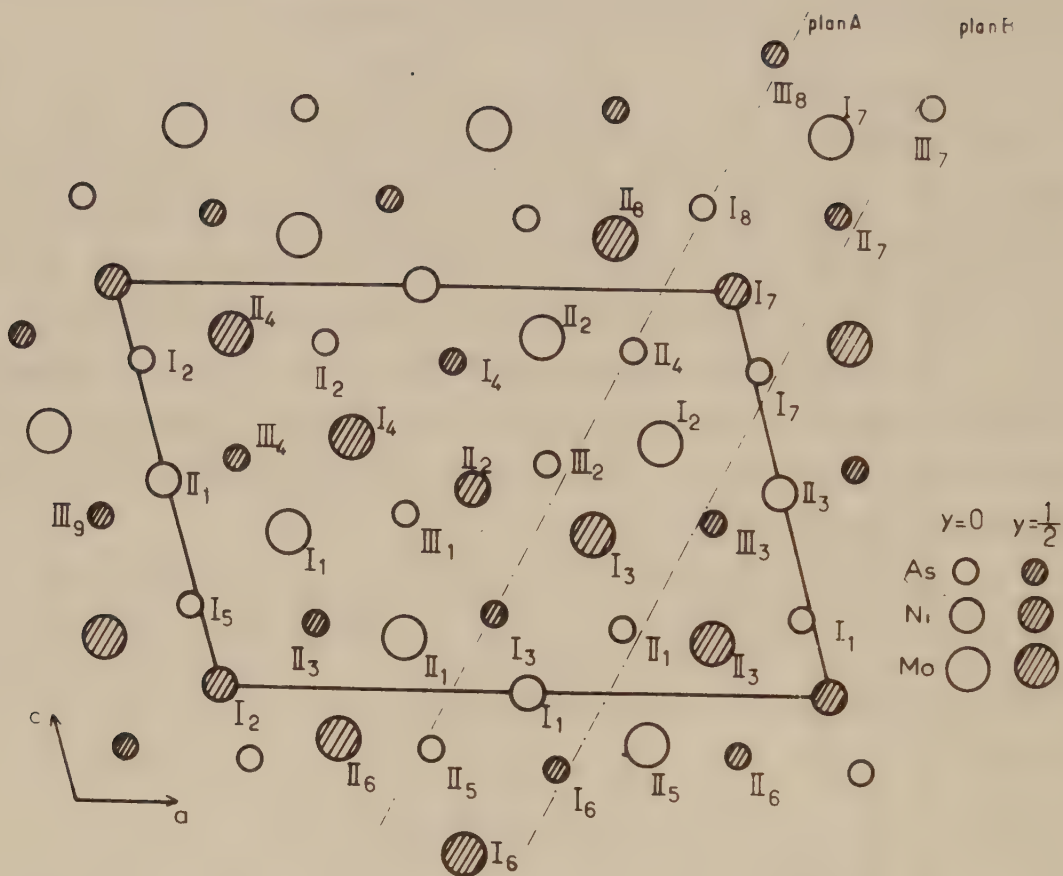


Figure 58

Projection de la structure de NiMo_2As_3 sur le plan (010)

TABLEAU II-15 Distances (Å) de NiMo_2As_3

$\text{Ni}_I - 4 \text{As}_I = 2,438 (1)$ $- 2 \text{As}_{II} = 2,406 (1)$ $- 2 \text{Mo}_{II} = 2,815 (1)$ $- 4 \text{Mo}_I = 3,863 (1)$ $\text{Mo}_I - \text{As}_{III} = 2,525 (1)$ $- 2 \text{As}_{III} = 2,535 (1)$ $- 2 \text{As}_{II} = 2,571 (1)$ $- \text{As}_I = 2,600 (1)$ $- 2 \text{Mo}_I = 2,982$ $- \text{Mo}_{II} = 3,262 (1)$	$\text{Ni}_{II} - 4 \text{As}_{III} = 2,284 (1)$ $- 2 \text{As}_I = 2,612 (1)$ $- 2 \text{Mo}_I = 2,766 (1)$ $- 4 \text{Mo}_{II} = 3,806 (1)$ $\text{Mo}_{II} - \text{As}_{II} = 2,495 (1)$ $- 2 \text{As}_{II} = 2,545 (1)$ $- \text{As}_{III} = 2,572 (1)$ $- 2 \text{As}_I = 2,588 (1)$ $- 2 \text{Mo}_{II} = 3,075$ $- \text{Mo}_I = 3,262 (1)$	$\text{As}_I - 2 \text{As}_{II} = 3,182 (1)$ $- 2 \text{As}_{III} = 3,267 (1)$ $- 2 \text{As}_{II} = 3,653 (1)$ $- 2 \text{As}_{III} = 3,662 (1)$ $- \text{As}_{II} = 3,835 (1)$ $\text{As}_{II} - 2 \text{As}_{III} = 3,443 (1)$ $- \text{As}_{III} = 3,829 (1)$ $- 2 \text{As}_{II} = 3,993$ $\text{As}_{III} - \text{As}_{III} = 3,129$
--	--	--

TABLEAU II-16 Angles de valence (°) de NiMo_2As_3

Octaèdre Ni_IAs_6 $\text{As}_{I_6} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}'_{I_3} = 180^\circ$ $\text{As}_{II_1} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}_{II_5} = 180^\circ$ $\text{As}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}_{II_5} = 97^\circ 87(2)$ $\text{As}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}_{II_1} = 82^\circ 13$ $\text{As}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}_{I_6} = 93^\circ 94$ $\text{As}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{As}'_{I_3} = 86^\circ 06$ Octaèdre Mo_IAs_6 $\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}'_{II_3} = 166^\circ 89(3)$ $\text{As}_{III_1} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{I_5} = 154^\circ 87(3)$ $\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{I_5} = 90^\circ 96 (3)$ $\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{III_1} = 107^\circ 76$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{III_1} = 85^\circ 00(3)$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{I_5} = 75^\circ 95 (2)$ $\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{II_3} = 97^\circ 16(3)$ $\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}'_{III_4} = 82^\circ 04$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}'_{II_3} = 80^\circ 62$	Octaèdre $\text{Ni}_{II}\text{As}_6$ $\text{As}_{III_2} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}'_{III_1} = 180^\circ$ $\text{As}_{I_3} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}_{I_4} = 180^\circ$ $\text{As}_{III_2} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}_{I_3} = 96^\circ 58 (2)$ $\text{As}_{III_1} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}_{I_3} = 83^\circ 42 (2)$ $\text{As}_{III_2} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}_{III_1} = 86^\circ 49$ $\text{As}_{III_2} - \text{Ni}_{II_2} - \text{As}'_{III_2} = 93^\circ 51$ Octaèdre $\text{Mo}_{II}\text{As}_6$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}'_{I_3} = 163^\circ 14(3)$ $\text{As}_{III_1} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_5} = 167^\circ 45(3)$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{III_1} = 84^\circ 58(3)$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_5} = 104^\circ 80$ $\text{As}_{I_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_5} = 91^\circ 87(3)$ $\text{As}_{I_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{III_1} = 78^\circ 57 (3)$ $\text{As}_{I_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_3} = 96^\circ 70 (3)$ $\text{As}_{II_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}'_{II_3} = 81^\circ 63$ $\text{As}_{I_3} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}'_{I_3} = 80^\circ 01$	$\text{As}_{I_3} - \text{As}_{II_1} - \text{As}'_{I_3} = 63^\circ 03$ $\text{As}_{I_6} - \text{As}_{II_1} - \text{As}'_{I_6} = 54^\circ 19$ $\text{As}_{III_2} - \text{As}_{I_4} - \text{As}'_{III_2} = 61^\circ 22$ $\text{As}_{III_2} - \text{As}_{I_3} - \text{As}'_{III_2} = 54^\circ 05$ $\text{As}_{III_4} - \text{As}_{III_1} - \text{As}'_{III_4} = 48^\circ 04$ $\text{As}_{II_3} - \text{As}_{III_1} - \text{As}'_{II_3} = 57^\circ 78$ $\text{As}_{II_3} - \text{As}_{II_5} - \text{As}'_{II_3} = 49^\circ 24$ $\text{Ni}_{II_1} - \text{Mo}_{I_1} - \text{Mo}_{II_1} = 162^\circ 19(2)$ $\text{Mo}_{I_1} - \text{Mo}_{II_1} - \text{Ni}_{I_1} = 163^\circ 52 (2)$ $\text{Mo}_{II_1} - \text{Ni}_{I_1} - \text{Mo}_{II_5} = 180^\circ$ $\text{Mo}_{I_4} - \text{Ni}_{II_2} - \text{Mo}_{I_3} = 180^\circ$ $\text{Mo}_{I_1} - \text{Mo}_{I_4} - \text{Mo}'_{I_4} = 67^\circ 81$ $\text{Mo}_{II_1} - \text{Mo}_{II_6} - \text{Mo}'_{II_1} = 65^\circ 50$ $\text{Mo}_{I_1} - \text{Mo}_{I_4} - \text{Ni}_{II_2} = 95^\circ 95 (1)$ $\text{Mo}_{II_1} - \text{Ni}_{II_2} - \text{Mo}_{I_3} = 92^\circ 64 (1)$ $\text{Mo}_{II_1} - \text{Ni}_{II_2} - \text{Mo}_{I_4} = 87^\circ 36 (1)$ $\text{Mo}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{Mo}_{II_5} = 89^\circ 31 (1)$ $\text{Mo}_{I_3} - \text{Ni}_{I_1} - \text{Mo}_{II_1} = 90^\circ 69 (1)$
---	--	---

* Le signe ' correspond à une translation de la position de $[0 \bar{1} 0]$ ou $[0 1 0]$

TABLEAU II - 17

Equations des plans moyens de NiMo_2As_3

Atomes constituant le plan	Equation du plan	Distances des atomes au plan (Å)						
$\text{As}_{\text{II}_5} - \text{As}_{\text{I}_3} - \text{As}_{\text{III}_2} - \text{As}_{\text{II}_4} - \text{As}_{\text{I}_8} - \text{As}_{\text{III}_8}$ Plan moyen A	$0,905X + 0,009Y - 0,425Z - 4,578 = 0$	<table><tr><td>As_{II_5} 0,058</td><td>As_{II_4} 0,296</td></tr><tr><td>As_{I_3} 0,017</td><td>As_{I_8} 0,225</td></tr><tr><td>As_{III_2} -0,417</td><td>As_{III_8} -0,179</td></tr></table>	As_{II_5} 0,058	As_{II_4} 0,296	As_{I_3} 0,017	As_{I_8} 0,225	As_{III_2} -0,417	As_{III_8} -0,179
As_{II_5} 0,058	As_{II_4} 0,296							
As_{I_3} 0,017	As_{I_8} 0,225							
As_{III_2} -0,417	As_{III_8} -0,179							
$\text{As}_{\text{I}_6} - \text{As}_{\text{II}_1} - \text{As}_{\text{III}_3} - \text{As}_{\text{I}_7} - \text{As}_{\text{II}_7} - \text{As}_{\text{III}_7}$ Plan moyen B	$0,892X - 0,004Y - 0,452Z - 7,198 = 0$	<table><tr><td>As_{I_6} -0,043</td><td>As_{I_7} -0,100</td></tr><tr><td>As_{II_1} -0,192</td><td>As_{II_7} -0,262</td></tr><tr><td>As_{III_3} 0,410</td><td>As_{III_7} 0,352</td></tr></table>	As_{I_6} -0,043	As_{I_7} -0,100	As_{II_1} -0,192	As_{II_7} -0,262	As_{III_3} 0,410	As_{III_7} 0,352
As_{I_6} -0,043	As_{I_7} -0,100							
As_{II_1} -0,192	As_{II_7} -0,262							
As_{III_3} 0,410	As_{III_7} 0,352							
$\text{Mo}_{\text{I}_6} - \text{Ni}_{\text{I}_1} - \text{Mo}_{\text{I}_3} - \text{Mo}_{\text{I}_2} - \text{Ni}_{\text{I}_7} - \text{Mo}_{\text{I}_7}$	$0,903X - 0,019Y - 0,430Z - 5,947 = 0$	<table><tr><td>Mo_{I_6} -0,005</td><td>Mo_{I_7} 0,005</td></tr><tr><td>Ni_{I_1} -0,068</td><td>Ni_{I_7} 0,068</td></tr><tr><td>Mo_{I_3} -0,196</td><td>Mo_{I_2} 0,196</td></tr></table>	Mo_{I_6} -0,005	Mo_{I_7} 0,005	Ni_{I_1} -0,068	Ni_{I_7} 0,068	Mo_{I_3} -0,196	Mo_{I_2} 0,196
Mo_{I_6} -0,005	Mo_{I_7} 0,005							
Ni_{I_1} -0,068	Ni_{I_7} 0,068							
Mo_{I_3} -0,196	Mo_{I_2} 0,196							
$\text{Mo}_{\text{II}_6} - \text{Mo}_{\text{II}_1} - \text{Ni}_{\text{II}_2} - \text{Mo}_{\text{II}_2} - \text{Mo}_{\text{II}_8}$	$0,892X - 0,451Z - 2,880 = 0$	<table><tr><td>Mo_{II_6} -0,071</td><td>Mo_{II_8} 0,071</td></tr><tr><td>Mo_{II_1} 0,124</td><td>Mo_{II_2} -0,124</td></tr><tr><td>Ni_{II_2} 0</td><td></td></tr></table>	Mo_{II_6} -0,071	Mo_{II_8} 0,071	Mo_{II_1} 0,124	Mo_{II_2} -0,124	Ni_{II_2} 0	
Mo_{II_6} -0,071	Mo_{II_8} 0,071							
Mo_{II_1} 0,124	Mo_{II_2} -0,124							
Ni_{II_2} 0								

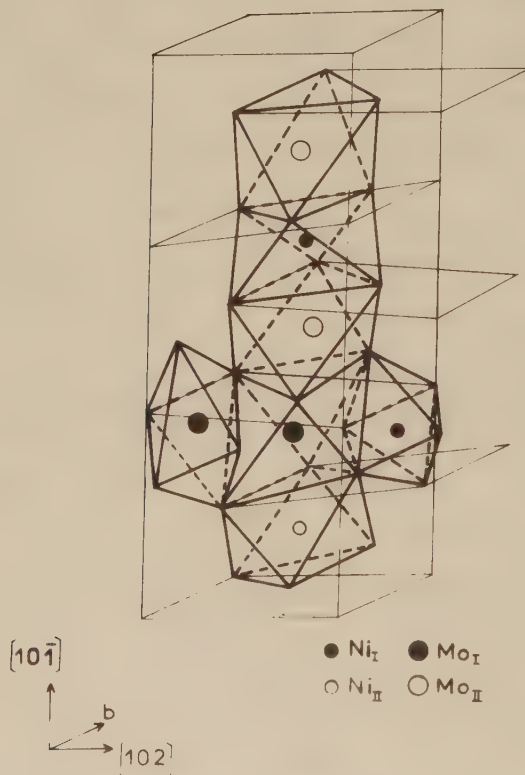


Figure 59

Disposition des octaèdres (MoAs_6)
et (NiAs_6) dans NiMo_2As_3

Les atomes Mo_I , Mo_{II} occupent des sites octaédriques très déformés, leur coordinence prenant un caractère pyramidal ($\Delta p = 9,55\%$ pour Mo_I et $13,21\%$ pour Mo_{II}) ; ceci conduit à la formation de chaînes planes régulières en zigzag se développant parallèlement à l'axe b : chaîne $\text{Mo}_I\text{-Mo}_I = 2,982 \text{ \AA}$, chaîne $\text{Mo}_{II}\text{-Mo}_{II} = 3,075 \text{ \AA}$ (angle de plans de ces deux chaînes = $2,68^\circ$).

Ces chaînes sont reliées par des atomes de nickel selon des motifs linéaires $\text{Mo}_I\text{-Ni}_{II}\text{-Mo}_I$ et $\text{Mo}_{II}\text{-Ni}_I\text{-Mo}_{II}$, avec de courtes distances $\text{Ni}_{II}\text{-Mo}_I = 2,766 \text{ \AA}$, $\text{Ni}_I\text{-Mo}_{II} = 2,815 \text{ \AA}$. Comme pour les phases de type MnP, nous appellerons chaîne type I la chaîne discontinue $\text{Mo}_I\text{-Ni}_{II}\text{-Mo}_I \dots \text{Mo}_{II}\text{-Ni}_I\text{-Mo}_{II}$, chaîne type II les chaînes en zigzag Mo-Mo (figure 60a).

La disposition des chaînes I et II conduit à deux types de motifs de forme "chaise" indépendants : $(\text{Mo}_I)_3\text{-(Ni}_{II})_2\text{-(Mo}_I)_3$ et $(\text{Mo}_{II})_3\text{-(Ni}_I)_2\text{-(Mo}_{II})_3$.

Les motifs d'un même type sont accolés par les arêtes et se développent indéfiniment suivant l'axe b et la direction $[10\bar{1}]$ (figure 60b). La projection des deux types de motifs sur le plan (010) conduit à deux "escaliers" infinis, presque parallèles, d'éléments métalliques (figure 60c).

9.2.4 Etude comparative avec Mo_2As_3

Les difficultés rencontrées lors de la résolution structurale de NiMo_2As_3 , qui pouvait dériver de Mo_2As_3 , nous ont amenés à reprendre l'étude structurale de ce binaire, étude réalisée antérieurement par P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN (43).

9.2.4.1 Données structurales de Mo_2As_3

Mo_2As_3 cristallise dans le système monoclinique ; nous avons choisi la maille : $a = 13,337(4) \text{ \AA}$, $b = 3,233(1) \text{ \AA}$, $c = 9,641(3) \text{ \AA}$, $\beta = 124,53(3)^\circ$, semblable à celle donnée par J.B. TAYLOR et Al.

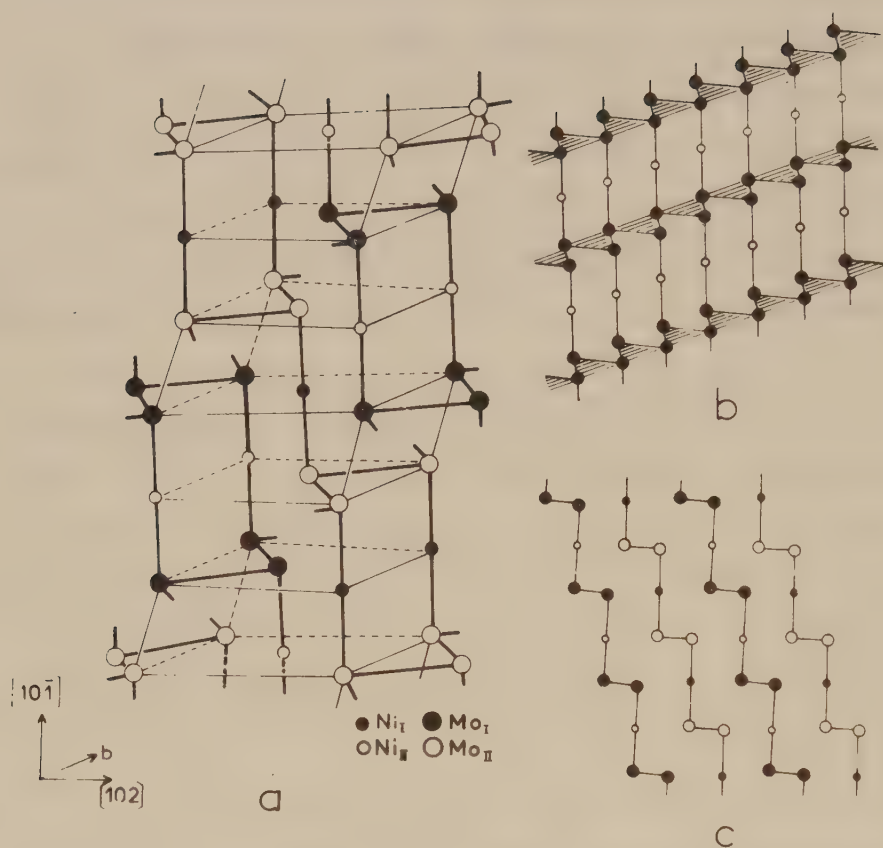


Figure 60

Disposition dans NiMo_2As_3

- a) Chaînes type I et II
- b) Motif "chaise" $(\text{Mo}_I)_3-(\text{Ni}_{II})_2-(\text{Mo}_I)_3$
- c) "Escaliers" infinis d'éléments métalliques.

(37) préférentiellement à celle donnée par P. JENSEN et Al. (tableau I-1).

La transformation matricielle $\begin{pmatrix} 100 \\ 0\bar{1}0 \\ 20\bar{1} \end{pmatrix}$

permet le passage de notre maille à celle de P. JENSEN et Al. Ce choix de maille permet d'étudier de façon comparative Mo_2As_3 et $\text{Ni}_x\text{Mo}_{2-x}\text{As}_3$, comme nous le verrons plus loin.

La structure de Mo_2As_3 a été réalisée sur un monocristal de dimensions $0,056 \times 0,056 \times 0,042$ mm ($\mu R = 1,04$) ; 1595 intensités ont été enregistrées sur diffractomètre automatique CAD-4. Les limites d'enregistrement sur h, k, l sont les suivantes : $-14 \leq h \leq +14$, $0 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 10$. Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation et moyenne des intensités équivalentes, 486 plans indépendants ont été conservés.

L'affinement structural réalisé dans le groupe spatial C2/m a conduit aux valeurs $R = 0,040$ et $R_H = 0,041$. Tous les atomes occupent les positions 4i de ce groupe ; les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont présentés dans le tableau II-18.

Nos résultats structuraux sont en parfait accord avec ceux de P. JENSEN et Al. La projection de la structure sur le plan (010) est donnée sur la figure 61.

Les principales distances interatomiques, les angles de valence et les équations des plans moyens de l'empilement AB sont donnés dans les tableaux II-19 et II-20.

9.2.4.2 Description structurale de Mo_2As_3

Dans cette structure, les atomes Mo_I et Mo_{II} occupent des sites octaédriques très déformés ($\Delta p = 8,43$ % pour Mo_I et $12,79$ % pour Mo_{II}), et forment des chaînes Mo-Mo de type II se développant parallèlement à l'axe b : $\text{Mo}_I - \text{Mo}_I = 2,942$ Å ($\text{Mo}_I - \text{Mo}_I - \text{Mo}_I = 66,67^\circ$),

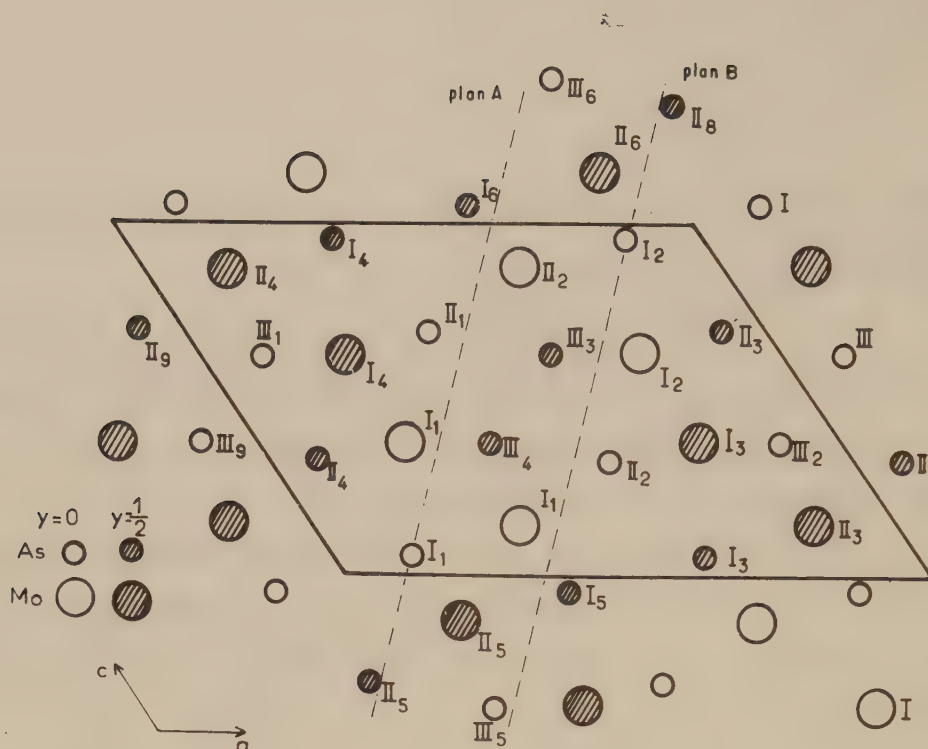


Figure 61

Projection de la structure de Mo_2As_3 sur le plan (010)

TABLEAU II-18 *

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope de Mo_2As_3

	x	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	Beq
Mo_I	0,24806(12)	0,37103(17)	7,4(9)	166(12)	23,4(2)	8,9(1,1)	0,53
Mo_{II}	0,35107(12)	0,13542(17)	9,0(1,0)	161(13)	26 (2,1)	10,7(1,1)	0,55
As_I	0,12674(15)	0,04738(21)	9,9(1,2)	217(16)	24,1(2,5)	12,2(1,3)	0,60
As_{II}	0,41505(15)	0,68528(21)	5,5(1,1)	187(15)	28,6(2,5)	10,5(1,3)	0,54
As_{III}	0,10375(14)	0,62762(21)	7,4(1,2)	158(15)	26,2(2,6)	12,2(1,4)	0,48

* Même remarque qu'au tableau II-14

TABLEAU II-19 Distances et angles de valence de Mo_2As_3

$\text{Mo}_I - \text{As}_I$	2,575 (2)	$\text{Mo}_{II} - 2 \text{As}_I$	2,529 (2)
- 2 As_{II}	2,510 (2)	- As_I	2,606 (2)
- As_{II}	2,547 (3)	- 2 As_{III}	2,576 (3)
- 2 As_{III}	2,548 (3)	- As_{II}	2,570 (2)
- 2 Mo_I	2,942	- 2 Mo_{II}	2,953
- 2 Mo_I	3,233	- 2 Mo_{II}	3,233
- Mo_{II}	3,253		
$\text{As}_I - \text{As}_I$	2,960	$\text{As}_{II} - 2 \text{As}_{II}$	3,233
- 2 As_I	3,233	- 2 As_{III}	3,304 (3)
- 2 As_{II}	3,406 (3)	- 2 As_{III}	3,297 (3)
- 2 As_{II}	3,346 (3)	$\text{As}_{III} - \text{As}_{III}$	2,445
- 2 As_{III}	3,547 (4)	- 2 As_{III}	3,233
$\text{As}_{II_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{II_1}$	108,87	$\text{As}_{I_5} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{I_1}$	109,83
$\text{As}_{II_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{III_4}$	99,62 (5)	$\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{I_5}$	98,97 (5)
$\text{As}_{II_4} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{I_1}$	82,28 (5)	$\text{As}_{I_5} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_2}$	83,79 (5)
$\text{As}_{I_1} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{II_1}$	165,10 (5)	$\text{As}_{I_1} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{II_2}$	161,91 (5)
$\text{As}_{I_1} - \text{Mo}_{I_1} - \text{As}_{III_4}$	87,65 (5)	$\text{As}_{III_4} - \text{Mo}_{II_1} - \text{As}_{I_1}$	86,39 (5)
$\text{Mo}_{II_1} - \text{Mo}_{II_5} - \text{Mo}'_{II_1}$	66,38	$\text{Mo}_{I_2} - \text{Mo}_{II_2} - \text{Mo}_{II_8}$	166,42
$\text{Mo}_{I_1} - \text{Mo}_{I_4} - \text{Mo}'_{I_1}$	66,67	$\text{Mo}_{II_3} - \text{Mo}_{I_3} - \text{Mo}_{I_4}$	159,21

Le signe ' correspond à une translation de la position de 010 ou 0 $\bar{1}$ 0 .

TABLEAU II-20 Equations des plans moyens de Mo_2As_3

Atomes constituant le plan	Equation du plan	Distances des atomes au plan (Å)
$\text{As}_{II_5} - \text{As}_{I_1} - \text{As}_{III_4} -$ $\text{As}_{II_1} - \text{As}_{I_6} - \text{As}_{III_6}$ Plan moyen A	$0,973X - 0,232Z$ $- 1,231 = 0$	As_{II_5} -0,172 As_{II_1} -0,826 As_{I_1} -0,012 As_{I_6} -0,665 As_{III_4} 1,164 As_{III_6} 0,511
$\text{As}_{III_5} - \text{As}_{I_5} - \text{As}_{II_2} -$ $\text{As}_{III_3} - \text{As}_{I_2} - \text{As}_{II_8}$ Plan moyen B	$0,973X - 0,232Z$ $- 4,516 = 0$	As_{III_5} -0,511 As_{III_3} -1,164 As_{I_5} 0,665 As_{I_2} 0,012 As_{II_2} 0,826 As_{II_8} 0,172



Figure 62

Représentation des chaînes
type II dans Mo_2As_3

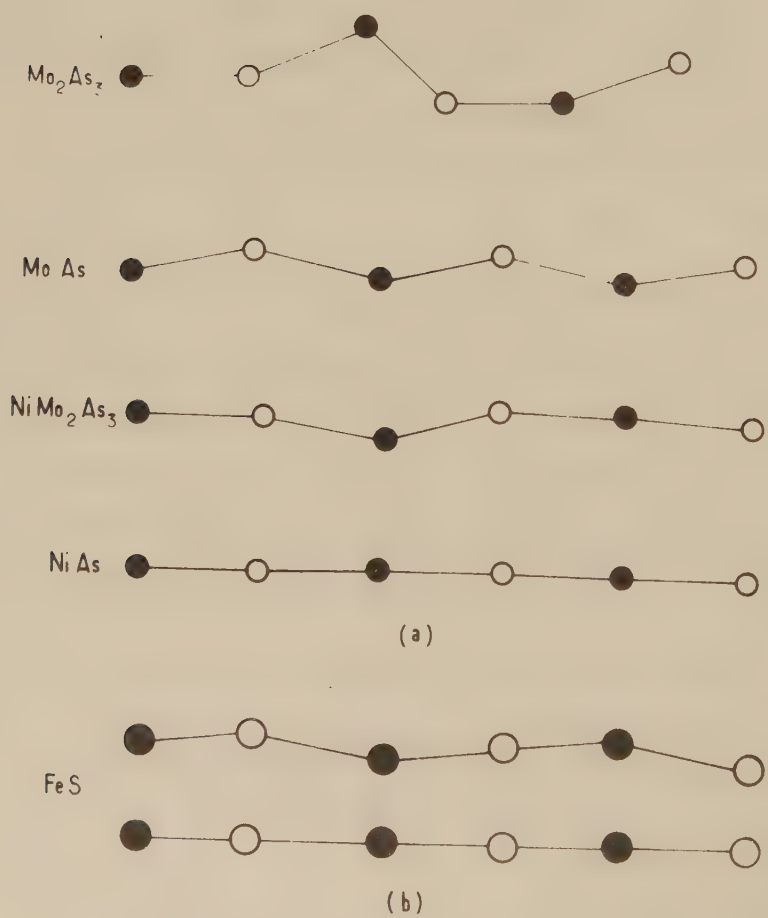


Figure 63

Déformation des
plans d'arsenic
a) dans NiAs ,
 NiMo_2As_3 , " MoAs "
et Mo_2As_3
et de soufre
b) dans FeS

$\text{Mo}_{\text{II}}-\text{Mo}_{\text{II}} = 2,953 \text{ \AA}$ ($\text{Mo}_{\text{II}}-\text{Mo}_{\text{II}}-\text{Mo}_{\text{II}} = 66,38^\circ$). L'angle des plans de ces deux chaînes est de $63,02^\circ$, alors qu'il est de $2,68^\circ$ dans NiMo_2As_3 . L'empilement des plans d'arsenic dans Mo_2As_3 est beaucoup plus déformé que dans NiMo_2As_3 , avec formation d'une paire arsenic-arsenic ($\text{As}_{\text{III}}-\text{As}_{\text{III}} = 2,445 \text{ \AA}$), ce qui entraîne l'existence d'une lacune octaédrique $\square_{\text{II}_1}$ très petite, de cote $y = 1/2$, alors que Ni_{II_1} dans NiMo_2As_3 est en cote $y = 0$. L'autre lacune $\square_{\text{I}_1}$, par contre, est à la même cote $y = 0$ que Ni_{I_1} dans NiMo_2As_3 (figures 58, 60a, 61, 62).

9.2.4.3 Insertion dans Mo_2As_3

Nos essais d'insertion de nickel dans Mo_2As_3 ont abouti à une composition limite $\text{Ni}_{0,15}\text{Mo}_2\text{As}_3$ de paramètres $a = 13,427(9) \text{ \AA}$, $b = 3,255(1) \text{ \AA}$, $c = 9,662(2) \text{ \AA}$, $\beta = 124,46(2)^\circ$. Son diagramme de diffraction X est présenté en annexe, tableau B-21.

9.2.4.4 Etude comparative entre Mo_2As_3 et $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$

Le binaire Mo_2As_3 ne peut donc être considéré comme une structure d'accueil pour les phases $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ ($0,7 \leq x \leq 1$). En effet, le passage de $\text{Ni}_{0,15}\text{Mo}_2\text{As}_3$ à $\text{Ni}_{0,7}\text{Mo}_2\text{As}_3$ exigerait un redressement important des plans ABAB d'arsenic de façon à détruire la paire $\text{As}_{\text{III}}-\text{As}_{\text{III}}$. Dans la structure "MoAs" de type MnP, existe un empilement hexagonal déformé d'arsenic intermédiaire entre celui de $\square\text{Mo}_2\text{As}_3$ et celui de NiMo_2As_3 ; en effet, le calcul des plans moyens (tableaux I-4, II-17 et II-20) permet d'établir le schéma de déformation donné sur la figure 63a qui conduit à la succession :

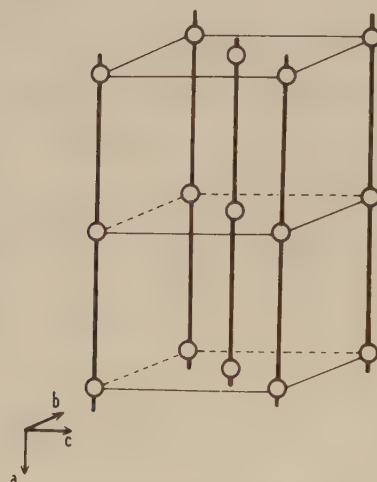


NiMo_2As_3 présente donc un empilement d'arsenic intermédiaire entre ceux de NiAs et de "MoAs".

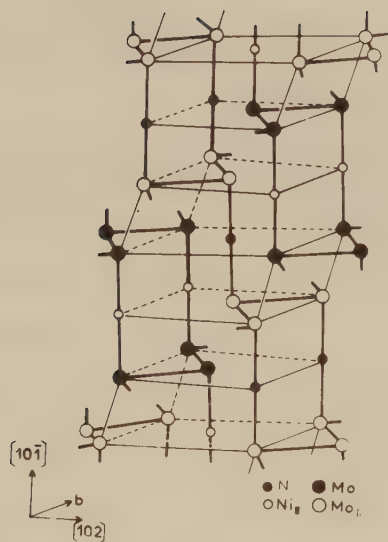
Figure 64

Disposition des chaînes métal-métal

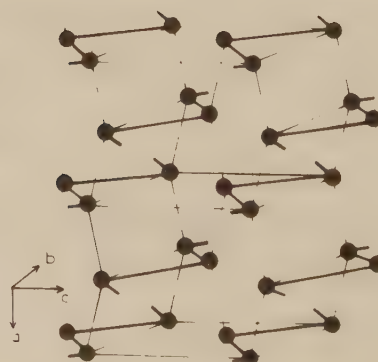
a) dans NiAs



b) dans NiMo_2As_3



c) dans "MoAs"



9.2.5 Etude comparative de $\text{Ni Mo}_2\text{As}_3$ avec NiAs et "MoAs"

La structure NiAs présente une seule chaîne type I :
 $\text{Ni-Ni} = 2,518 \text{ \AA}$ (figure 64a). Dans "MoAs" existent la chaîne presque
 linéaire, type I, $\text{Mo-Mo} = 3,096 \text{ \AA}$ ($\text{Mo-Mo-Mo} = 149^\circ 75$) et la chaîne
 régulière plane en zigzag, type II, plus courte : $\text{Mo-Mo} = 2,927 \text{ \AA}$
 ($\text{Mo-Mo-Mo} = 70^\circ 15$) (figure 64c). Dans la structure NiMo_2As_3
 (figure 64b), on retrouve :

- une chaîne à motif linéaire, type I, $\text{Mo}_\text{I}-\text{Ni}_\text{II}-\text{Mo}_\text{I} \dots \text{Mo}_\text{II}-\text{Ni}_\text{I}-\text{Mo}_\text{II}$
 interrompue par des distances $\text{Mo}_\text{I}-\text{Mo}_\text{II} = 3,262 \text{ \AA}$;

- deux chaînes type II :

$$\begin{aligned} \text{Mo}_\text{I}-\text{Mo}_\text{I} &= 2,982 \text{ \AA} \quad (\text{Mo}_\text{I}-\text{Mo}_\text{I}-\text{Mo}_\text{I} = 67^\circ 81) \\ \text{Mo}_\text{II}-\text{Mo}_\text{II} &= 3,075 \text{ \AA} \quad (\text{Mo}_\text{II}-\text{Mo}_\text{II}-\text{Mo}_\text{II} = 65^\circ 50). \end{aligned}$$

NiMo_2As_3 apparaît donc comme une structure originale, intermédiaire
 entre la structure NiAs et la structure "MoAs" de type MnP.

9.2.6 Etude comparative avec NiP

Selon E. LARSSON (68), NiP est également une structure
 intermédiaire entre les structures type NiAs et MnP.

NiP cristallise dans le système orthorhombique, avec les
 paramètres $a = 6,050 \text{ \AA}$, $b = 4,881 \text{ \AA}$, $c = 6,890 \text{ \AA}$, le nombre
 de motifs par maille $Z = 8$ conduit à un seul type de nickel ou de
 phosphore occupant les positions (8c) du groupe Pbca. L'originalité
 de cette structure réside dans la coordinence pyramidale du nickel
 (le site octaédrique de Ni est très déformé), ce qui conduit à des
 paires phosphore-phosphore ($\text{P-P} = 2,43 \text{ \AA}$).

NiP présente une coordinence de liaison métal-métal du
 nickel égale à 3, alors qu'elle est de 2 pour Ni dans NiAs (chaîne I)
 et de 4 pour Mn dans MnP (chaîne I et II).

Bien qu'une telle coordinence 3 se retrouve pour Mo dans NiMo_2As_3 (chaîne II + liaison Mo-Ni), la coordinence de liaison du nickel dans NiP se fait différemment car NiP présente, outre la chaîne type I presque linéaire $\text{Ni-Ni} = 2,532 \text{ \AA}$ ($\text{Ni-Ni-Ni} = 149^\circ 18'$), un doublet Ni-Ni de $2,755 \text{ \AA}$ au lieu de la chaîne en zigzag type II (figure 68).

9.3 Mesures électriques et magnétiques

9.3.1 Mesures électriques

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur des monocristaux de $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ en forme de plaquettes, de façon anisotrope ; ces monocristaux ont été obtenus par transport en phase gazeuse, l'agent de transport étant MoBr_2 . Ils se développent suivant l'axe b (sens longitudinal) qui est celui des chaînes en zigzag Mo-Mo ; le sens transversal est l'axe perpendiculaire à la plaquette (figure 65).

Les courbes $\log R = f(1/T)$ montrent une conduction de type métallique à basse température et à la température ambiante (figure 66) ; entre -100°C et -50°C , existe un domaine perturbé où l'allure générale des courbes est de type semi-conducteur.

Une étude radiocristallographique a été effectuée entre -173°C et la température ambiante sur NiMo_2As_3 ; à -173°C , le diagramme X ne diffère pas de celui obtenu à la température ambiante ; par contre, entre -90°C et -50°C , il y a apparition de fortes raies de surstructure ce qui peut expliquer l'anomalie observée sur les courbes de résistivité électrique.

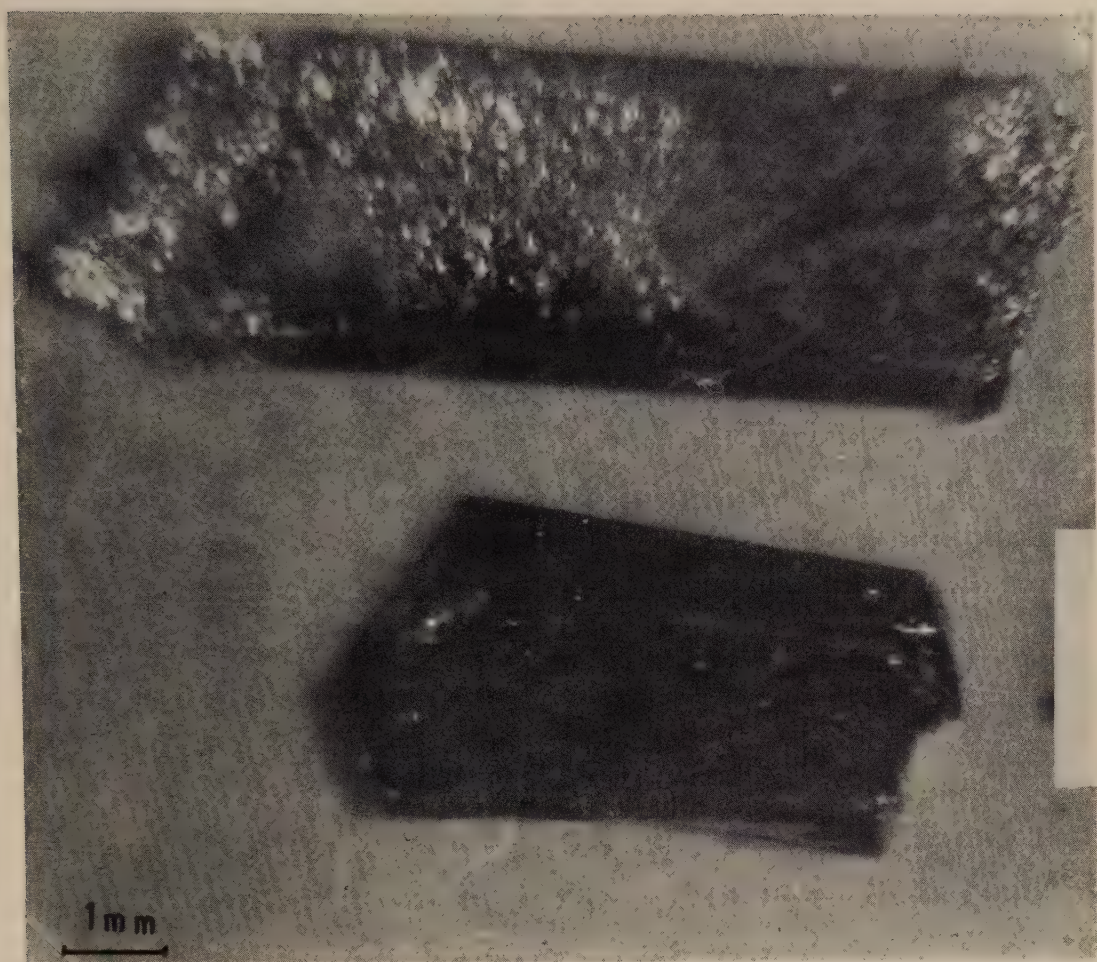


Figure 65

Cristaux de $\text{Ni}_x \text{Mo}_2 \text{As}_3$

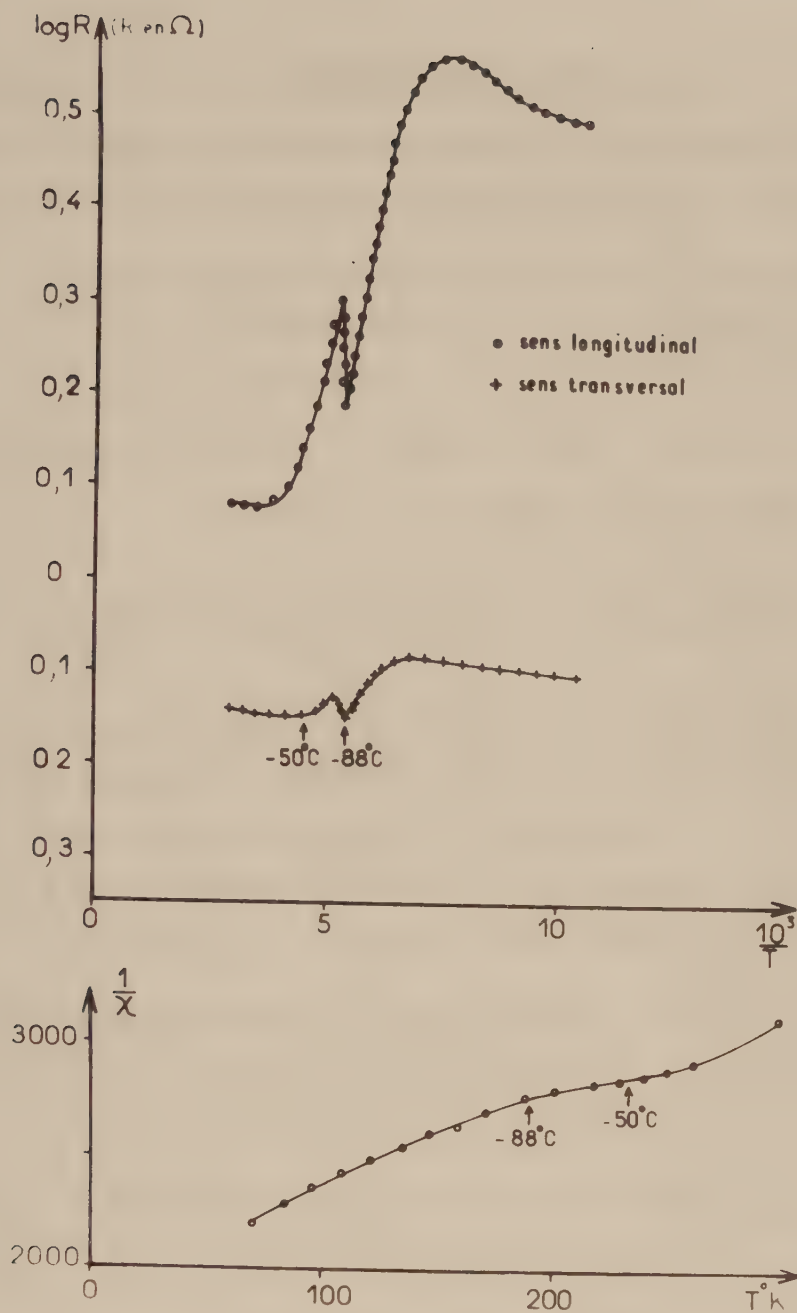


Figure 66

Mesures électriques et magnétiques de NiMo_2As_3

9.3.2 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques montrent une susceptibilité qui varie peu avec la température ; les valeurs de χ_g , à 293° K, sont :

$0,09 \times 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S.	pour $\text{Ni}_{0,75}\text{Mo}_2\text{As}_3$
$0,12 \times 10^{-6}$	pour NiMo_2As_3
$0,11 \times 10^{-6}$	pour NiW_2P_3

La courbe $1/\chi = f(T)$ de NiMo_2As_3 présente un point d'inflexion situé dans le domaine de surstructure (figure 66.).

9.4 Originalité des composés NiMo_2As_3 et NiW_2P_3

A notre connaissance, $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$ et $\text{Ni}_x\text{W}_2\text{P}_3$ montrent, parmi les phases dérivant de NiAs , une double originalité : l'occupation ordonnée du nickel et du molybdène (ou tungstène) dans chaque plan métallique, et la présence de deux types de chaînes : l'une à motif linéaire Mo-Ni-Mo, l'autre plane, régulière, en zigzag Mo-Mo.

9.4.1 Comparaison des diverses dispositions métalliques rencontrées dans les phases $(\text{M}, \text{M}')\text{X}$ et $\text{MM}'_2\text{X}_4$ dérivées de NiAs (figure 67)

$(\text{M}, \text{M}')\text{X}$

- Désordre complet des éléments M et M', comme dans les solutions solides de type MnP : $\text{M}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$ et $\text{M}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$
- Occupation ordonnée dans des plans différents du lithium et du chrome : LiCrS_2 (94-96)
- Occupation ordonnée dans un même plan du nickel et du molybdène (ou tungstène) : NiMo_2As_3 (NiW_2P_3).



- Occupation ordonnée de l'élément M dans les plans lacunaires et de M' dans les plans pleins : $\square \text{NiCr}_2 \text{S}_4$ (97) (98) et $\square \text{CoMo}_2 \text{S}_4$ (4)

- Occupation ordonnée de l'élément M' dans les plans lacunaires et désordonnée (M, M') dans les plans pleins : $\square \text{TiCr}_2 \text{Te}_4$ (99).

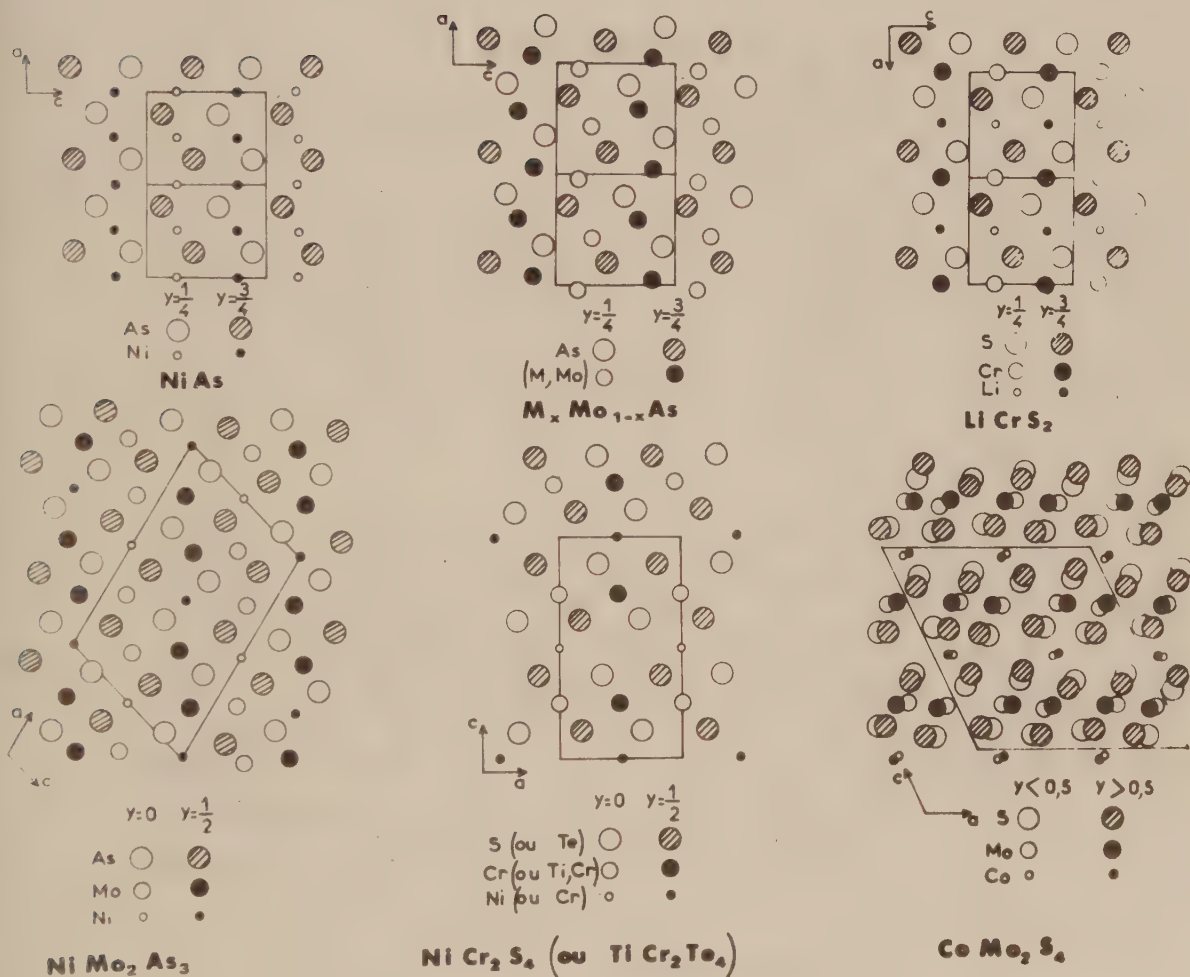


Figure 67

Projection sur le plan (010) des divers types structuraux rencontrés dans les phases (M, M')X et $\square \text{MM}'_2 \text{X}_4$ dérivées de NiAs.

X - ETUDE DES COMPOSES NiMoP_2 , CoMoP_2 , NiWP_2 et CoWP_2

Les systèmes NiP - MoP, NiP-WP, CoP-MoP et CoP-WP présentent des phases $\text{M}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{P}$ qui sont des composés MMeP_2 (M = Ni, Co ; Me = Mo, W).

10.1 Préparation et caractérisation

10.1.1 Préparation et stabilité

Ces composés sont préparés par synthèse directe, à des températures de 900°C (NiWP_2) et 1000°C (NiMoP_2 , CoMoP_2 , CoWP_2). Ils sont instables au-dessus de 1200°C : ainsi NiWP_2 ou NiMoP_2 se décomposent partiellement en donnant des phosphures de nickel et NiW_2P_3 ou MoP. Des monocristaux de NiMoP_2 ont été préparés, par traitement prolongé, juste en-dessous de cette température.

10.1.2 Caractérisation cristallographique

Les diagrammes de diffraction X, réalisés sur diffractomètre X à compteur proportionnel, avec la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre, montrent que ces quatre composés sont isotypes.

L'étude sur monocristal conduit au système cristallin : la maille est hexagonale, le groupe de Laüe 6/mmm, les groupes spatiaux possibles $\text{P}6_3/\text{mmc}$, $\text{P}\bar{6}2\text{c}$, $\text{P}6_3\text{mc}$, compatibles avec les extinctions systématiques relevées sur $hh2\bar{h}l$ ($l = 2n+1$).

Les paramètres cristallins, les volumes élémentaires, les densités calculées et observées, sont présentés dans le tableau II-21 ; le nombre de motifs par maille est $Z = 2$.

TABLEAU II-21

Paramètres , volumes élémentaires, densités calculées et observées
pour NiMoP_2 , CoMoP_2 , NiWP_2 et CoWP_2 *

Composés	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	d _{cal}	d _{obs}
NiMoP_2	3,329 (3)	11,22 (1)	107,68	6,69	6,59
CoMoP_2	3,295 (3)	11,25 (1)	105,77	6,81	6,72
NiWP_2	3,326 (3)	11,26 (1)	107,87	9,37	9,17
CoWP_2	3,291 (3)	11,26 (1)	105,61	9,58	9,44

*

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Le diagramme de diffraction X de NiMoP_2 est présenté sur la figure 69 et dans le tableau B-22 en annexe.

10.2 Etude structurale de NiMoP_2

10.2.1 Enregistrement des intensités

Un monocristal de NiMoP_2 en forme de plaquette hexagonale, de dimensions 0,13 x 0,065 x 0,013 mm ($\mu\text{R} = 0,99$) a été enregistré sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 ($\lambda \text{MoK}\alpha = 0,711 \text{ Å}$) : 1068 réflexions non nulles ont été mesurées ; les limites d'enregistrement sont les suivantes $-5 \leq h \leq +5$, $-5 \leq k \leq +5$, $0 \leq l \leq 18$. Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation, et moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 139 réflexions indépendantes ont été conservées.

10.2.2 Détermination structurale

Les positions atomiques, après exploitation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle dans le groupe $P6_3/mmc$, ont été affinées jusqu'à la valeur $R = 0,082$.

Après affinement des facteurs de température anisotropes, les valeurs finales des facteurs R et R_H sont $0,031$ ($R_H = 0,038$) pour 139 réflexions indépendantes. L'affinement du taux d'occupation du nickel en considérant un écart-type de 2σ a donné la valeur $0,98 < \tau < 1,02$. Les séries différences que nous avons effectuées n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $0,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Nous attribuons au monocristal la composition NiMoP_2 . L'affinement dans les groupes non-centrosymétriques $P\bar{6}2c$ et $P6_3mc$ n'a pas apporté de différences notables et la structure est décrite dans le groupe centrosymétrique $P6_3/mmc$.

Les paramètres atomiques, les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le tableau II-22.

TABLEAU II-22

Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique de NiMoP_2

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme :

$$\exp \left[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23}) \right].$$

		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	Beq
Ni	2a	0	0	0	163(7)	163(7)	11,5(7)	82(7)	0,56
Mo	2b	0	0	0,25	45(6)	45(6)	5,5(5)	23(6)	0,19
P	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,1132(1)	81(8)	81(8)	9,3(7)	41(8)	0,24

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients Beq sont les facteurs de température isotropes équivalents ($\text{\AA}^2$) calculés à partir des β_{ij} . $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Tous les facteurs β sont multipliés par 10^4 .

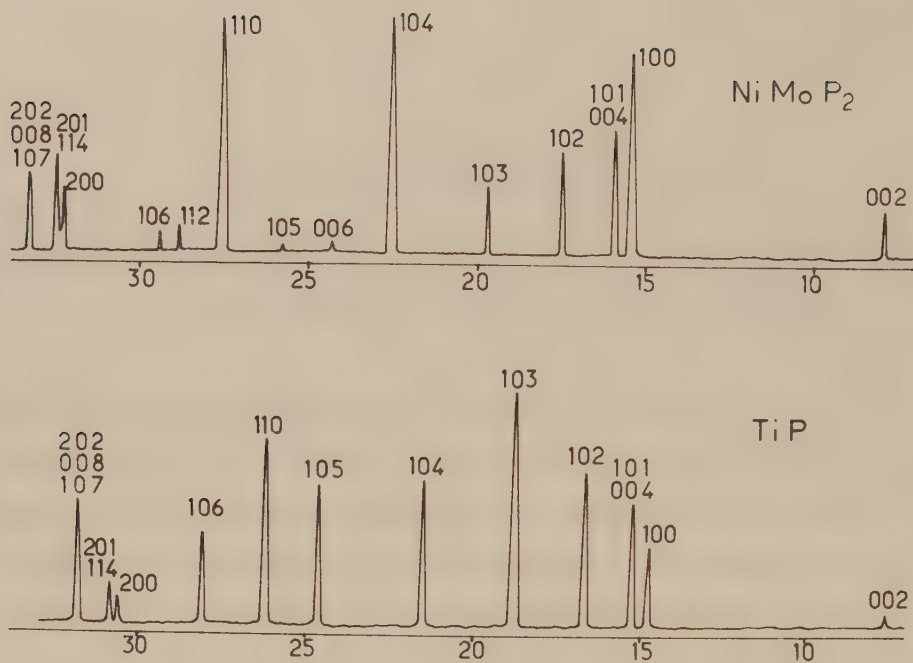


Figure 69

Diagrammes de diffraction X de NiMoP_2 et de TiP

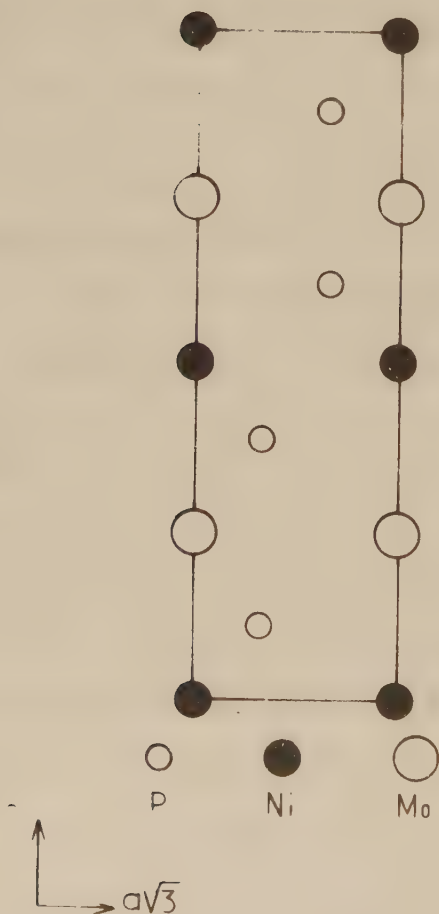


Figure 70

Projection de NiMoP_2 sur le plan $(11\bar{2}0)$.

10.2.3 Description structurale

La projection de la structure sur le plan $(11\bar{2}0)$ est donnée sur la figure 70. Dans cette structure, le phosphore présente un empilement de type AABB ; le molybdène est au centre d'un prisme de phosphore à base triangulaire équilatérale, le nickel occupe le centre d'un site octaédrique de phosphore ; enfin, ce dernier est en site trigonal-prismatique de métal ($3 \text{ Mo} + 3 \text{ Ni}$).

L'enchaînement des prismes (MoP_6) et octaèdres (NiP_6) est donné sur la figure 71. Suivant la direction $|001|$ apparaît une succession de prismes (MoP_6) et d'octaèdres (NiP_6) accolés par une face. Les prismes de l'empilement AA (ou BB) sont occupés par moitié, et de façon alternée, par le molybdène, de sorte que les prismes (MoP_6) ont une arête commune, les sites prismatiques restants sont inoccupés. Les octaèdres de l'empilement AB (ou BA) sont tous occupés par les atomes de nickel ; les tétraèdres restant vacants.

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le tableau II-23. Les numéros d'atomes, pour les angles de valence, sont donnés sur la figure 72.

Les distances interatomiques Ni-P et Mo-P sont de même grandeur que celles observées dans NiP (Ni en site octaédrique déformé) où $\text{Ni-P} = 2,289 \text{ \AA}$ (68) et dans MoP (Mo en site trigonal-prismatique) : $\text{Mo-P} = 2,451 \text{ \AA}$ (51).

Les distances P-P de $3,070 \text{ \AA}$ dans NiMoP_2 sont incompatibles avec l'existence de paires phosphore-phosphore dont les longueurs sont de $2,17 \text{ \AA}$ dans MoP_2 (51) et de $2,24 \text{ \AA}$ dans FeP_2 (57).

Si l'on compare les structures de NiMoP_2 et de MoP_2 (cf. Paragraphe II, Ière Partie), on remarque que NiMoP_2 n'est pas une phase d'insertion de nickel dans MoP_2 .

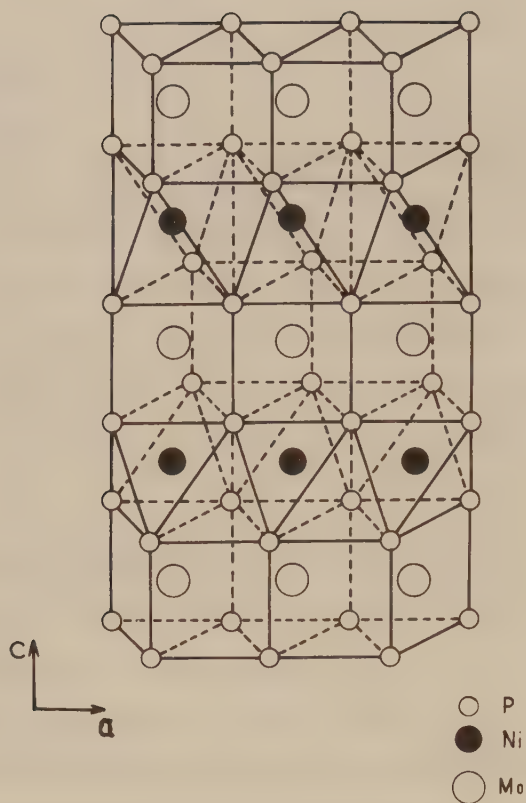


Figure 71

Enchaînement des
prismes et des octaèdres
dans NiMoP_2

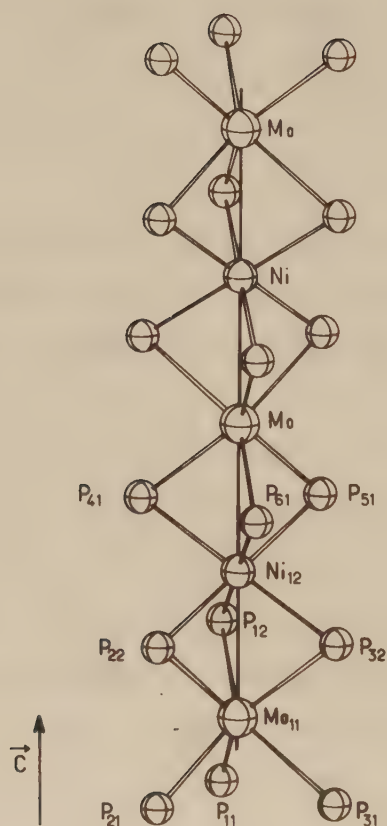


Figure 72

Représentation de la
chaîne -Mo-Ni-Mo- le
long de l'axe c.

TABLEAU II-23

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans NiMoP_2

Ni-4P	2,304 (1)	$\text{P}_{32}-\text{Mo}_{11}-\text{Ni}_{12}$	51,39 (1)
Ni-2P	2,304 (1)	$\text{P}_{21}-\text{Mo}_{11}-\text{P}_{31}$	85,18 (1)
Mo-6P	2,460 (1)	$\text{P}_{21}-\text{P}_{11}-\text{P}_{31}$	60
Ni-2Mo	2,805 (1)	$\text{P}_{22}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{51}$	180
Mo-6Mo	3,329	$\text{P}_{32}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{41}$	180
Ni-6Ni	3,329	$\text{P}_{12}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{61}$	180
P-P	3,070	$\text{P}_{12}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{32}$	92,53 (1)
P-3P	3,188	$\text{P}_{12}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{51}$	87,47 (1)
P-6P	3,329	$\text{P}_{61}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{32}$	87,47 (1)
P-3Ni	2,304 (1)	$\text{P}_{61}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{51}$	92,53 (1)
P-3Mo	2,460 (1)	$\text{P}_{32}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{51}$	87,47 (1)
		$\text{P}_{32}-\text{Ni}_{12}-\text{P}_{22}$	92,53 (1)

10.3 Mesures magnétiques et électriques

Les mesures de susceptibilités magnétiques, réalisées selon la méthode de Faraday, entre 100 et 700° K, mettent en évidence un paramagnétisme indépendant de la température, après corrections du diamagnétisme des éléments : NiMoP_2 ($\chi_g = 0,38 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.) NiWP_2 ($\chi_g = 0,34 \times 10^{-6}$), CoMoP_2 ($\chi_g = 1,08 \times 10^{-6}$) et CoWP_2 ($\chi_g = 0,69 \times 10^{-6}$) (figure 73).

Les mesures de résistivités électriques, réalisées sur poudre, selon la méthode des quatre points, entre 70 et 275° K, montrent que ces quatre composés présentent une conduction de type métallique (figure 74).

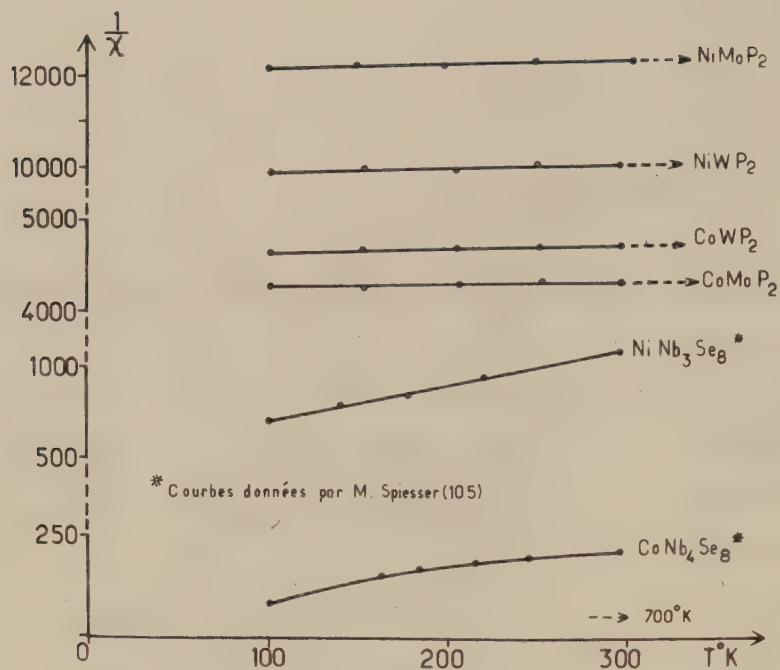


Figure 73

Courbes de susceptibilité magnétique des composés MMeP_2

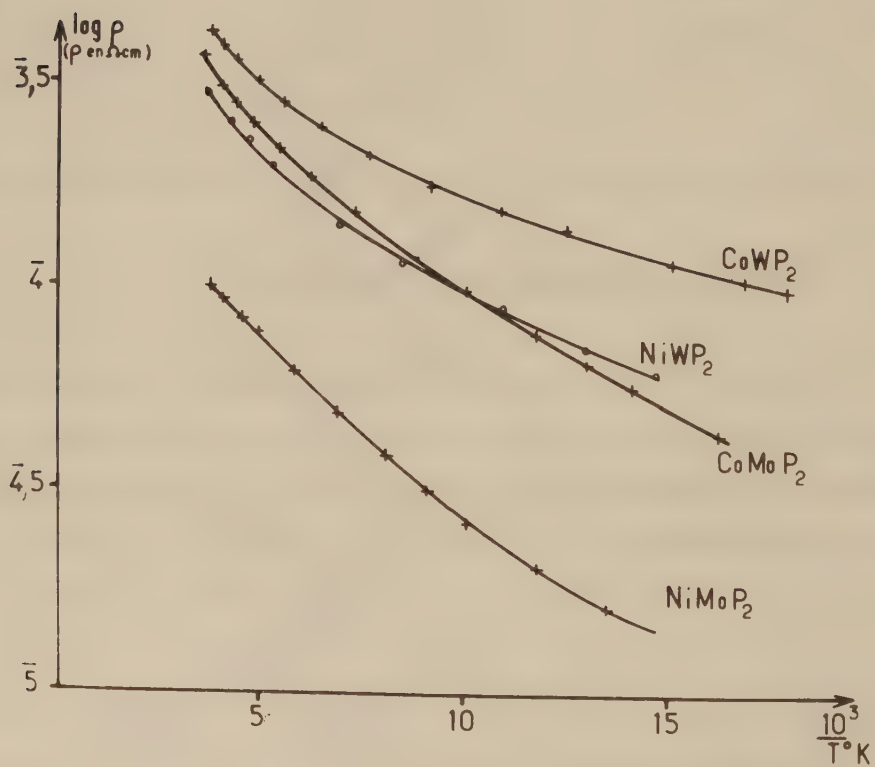


Figure 74

Courbes de résistivité électrique des composés MMeP_2

10.4 Discussion et étude comparative

La longueur de la liaison Ni-P = 2,304 Å dans NiMoP₂ correspond à la somme des rayons du nickel et du phosphore : $r_{\text{Ni}} + r_{\text{P}} = 1,22 + 1,10 = 2,32$ Å ; il en est de même pour la longueur de la liaison Mo-P = 2,46 Å et la somme des rayons du molybdène et du phosphore : $r_{\text{Mo}} + r_{\text{P}} = 1,37 + 1,10 = 2,47$ Å.

Le calcul du caractère ionique partiel (100) (101) des liaisons Mo-P dans NiMoP₂, CoMoP₂ et W-P dans NiWP₂, CoWP₂ conduit aux valeurs $f_i = 0,02$ et $0,04$ respectivement, ce qui confirme le caractère métallique de ces phosphures -le caractère ionique partiel d'une liaison est défini par l'expression de Pauling (45) :

$$f_i = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$$

où X_A et X_B sont les électronégativités des atomes A et B-.

Les composés MMoP₂ et MWP₂ (M = Ni, Co) présentent des chaînes linéaires métal-métal telle : -Mo-Ni-Mo- qui se développent à l'infini parallèlement à l'axe c ; dans NiMoP₂, la longueur de la liaison Ni-Mo est de 2,805 Å (figures 70, 72). Si l'on compare cette valeur à celles de NiMo₂As₃ ($\text{Ni}_{\text{II}}\text{-Mo}_{\text{I}} = 2,766$ Å , $\text{Ni}_{\text{I}}\text{-Mo}_{\text{II}} = 2,815$ Å), on s'aperçoit que les longueurs des liaisons Ni-Mo sont de même grandeur dans les deux séries de composés.

Comme le montre la figure 69, le diagramme de diffraction X de NiMoP₂ est analogue à celui du phosphure TiP dont la structure a été décrite précédemment, dans les généralités. On pouvait donc penser, a priori, que NiMoP₂ était isostructural de TiP, mais les positions atomiques de NiMoP₂, dans une disposition de type TiP, n'ont pu être affinées au-delà d'une valeur $R = 0,55$.

Sur la figure 75 est représentée la filiation structurale existant entre TiP (figure 75a) et NiMoP₂ (figure 75c) ; le passage d'une structure à l'autre ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'une

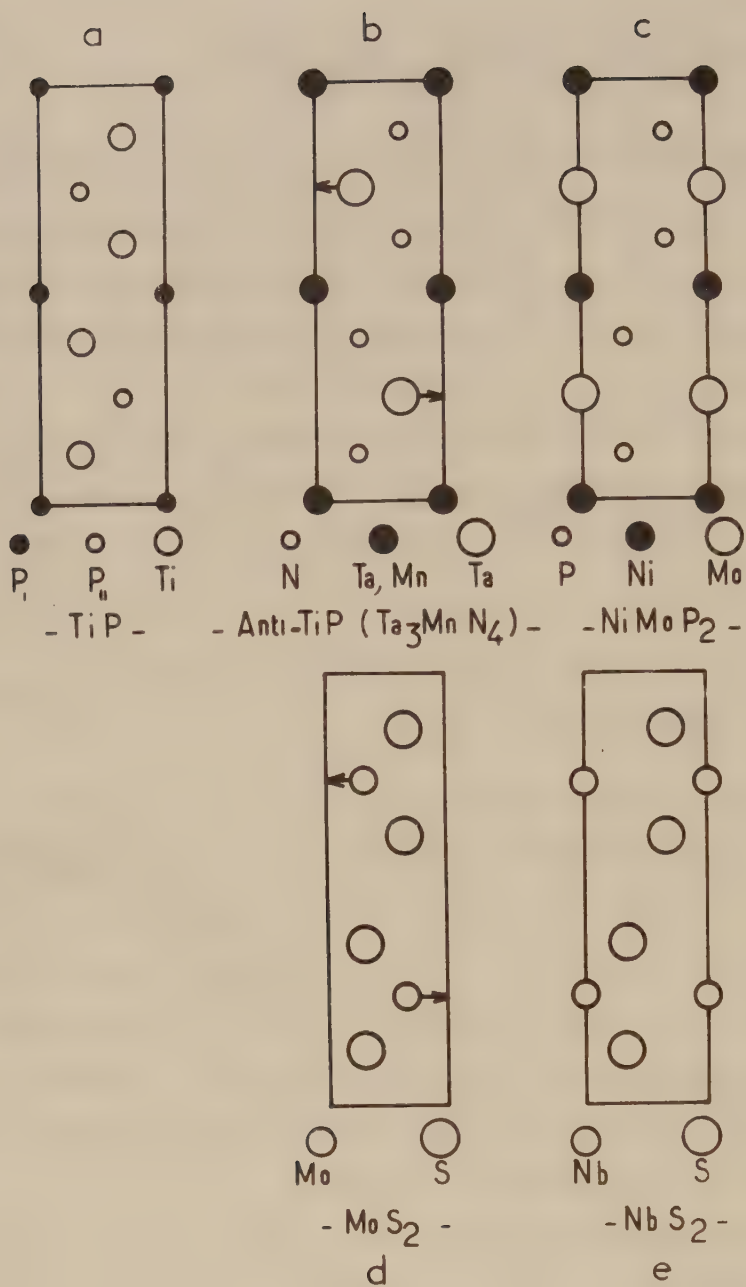


Figure 75

Projections sur le plan $(11\bar{2}0)$ des structures TiP , Ta_3MnN_4 , NiMoP_2 , 2sMoS_2 et 2sNbS_2

structure anti-TiP (figure 75b), par exemple Ta_3MnN_4 (102). Dans NiMoP_2 , les atomes de phosphore occupent les positions de l'azote dans Ta_3MnN_4 , les atomes de nickel remplacent les atomes (Ta, Mn) alors que les atomes de molybdène sont translatés des positions atomiques du tantale, comme le montre la direction des flèches sur la figure 75b. Ce déplacement ne modifie pas la coordinence du molybdène qui reste prismatique, mais modifie celle du phosphore, puisque : Ti (coordinence octaédrique dans TiP) $\rightarrow$ N(octaédrique dans anti-TiP) $\rightarrow$ P(prismatique dans NiMoP_2). Le schéma du passage de la structure anti-TiP à la structure NiMoP_2 est le même que celui constaté pour passer de 2s-MoS₂ à 2s-NbS₂, comme le montrent les figures 75d et 75e.

Dans les chalcogénures M_pNbX_2 ou M_pTaX_2 (M = élément 3d ; X = S, Se) (103-110), l'élément M occupe partiellement les sites octaédriques du réseau NbX_2 ou TaX_2 , avec surstructures pour $p = 0,25$, $p = 0,33$ et $p = 0,5$ (111-116). Dans ces phases, l'élément M est sous forme ionique et le caractère métallique de NbX_2 ou TaX_2 est augmenté ; ainsi, pour NiNb_3Se_6 et CoNb_4Se_8 (105), l'élément M est à l'état M^{2+} (figure 73).

Les phases NiMoP_2 , CoMoP_2 , NiWP_2 et CoWP_2 , dont la structure s'apparente à celle de 2s-NbS₂, présentent un taux d'occupation des sites octaédriques égal à 1 : ce sont donc, non pas des intercalaires, mais des composés définis.

CONCLUSION

Les systèmes MX-MeX ($M = 3d$; $Me = Mo, W$; $X = As, P$) présentent essentiellement des solutions solides de symétrie orthorhombique de type MnP (B31), ou des composés ; les structures de ces diverses phases dérivent de NiAs.

Dans les solutions solides B31, l'élément 3d et le molybdène ou le tungstène occupent, de façon statistique, les sites octaédriques déformés de phosphore ou d'arsenic, jusqu'aux composés limites "MoAs" et WP.

Le molybdène et le tungstène occupent encore des sites octaédriques déformés dans les composés $NiMo_2As_3$ et NiW_2P_3 , mais par contre des sites prismatiques dans les composés $MMoP_2$ et MWP_2 ($M = Ni, Co$) ; l'élément 3d est en site octaédrique dans les deux séries de composés.

L'empilement d'arsenic ou de phosphore, de type ABAB dans la première et AABB dans la seconde, conduit toujours à une coordination trigonale-prismatique de métal pour As ou P.

F. JELLINEK a dressé un schéma d'ensemble des structures dérivées de NiAs, avec leurs filiations structurales (27) ; ce schéma est présenté sur la figure 76 : nous y avons classé nos divers composés.

Remarque : La présence de FeS, variété basse température de symétrie hexagonale (117) (118) entre les structures NiAs et MnP est justifiée puisque dans FeS un plan sur deux de l'empilement de soufre se déforme (figure 63b).

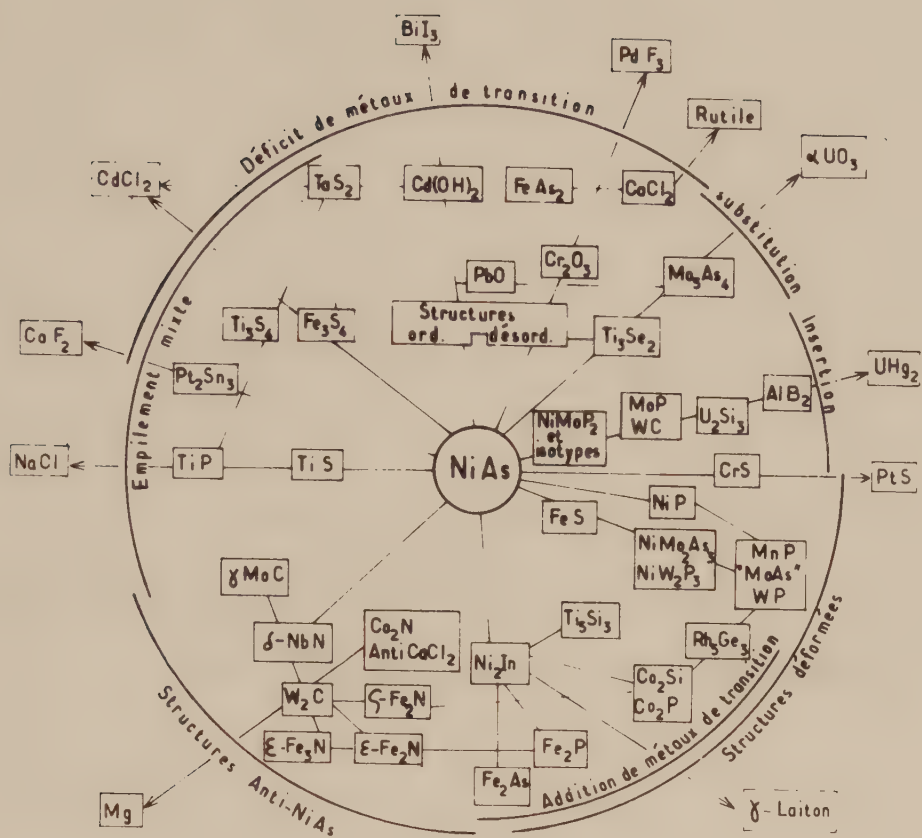


Figure 76

Schéma d'ensemble des structures dérivées de NiAs
avec leurs filiations structurales.

TROISIEME PARTIE

SUBSTITUTION D'UN ELEMENT 3d

DANS LES ARSENIURES ET PHOSPHURES M_2X ($M = 3d$; $X = As, P$)

PAR LE MOLYBDENE OU LE TUNGSTENE.

Après l'étude des arséniures et phosphures de formule générale $M_{1-x}Me_xX$ qui a révélé l'existence de liaisons métal-métal sous forme de chaînes, nous nous sommes intéressés aux systèmes M_2X-Me_2X ($M = 3d$; $Me = Mo, W$; $X = As, P$) susceptibles de présenter des liaisons métal-métal dans des motifs différents, probablement plus complexes.

Les arséniures et phosphures ternaires dérivant d'éléments 3d, de formule générale $(M_{1-x}M'_x)_2X$ ($M, M' = 3d$; $X = As, P$) ont fait l'objet de nombreux travaux (81) (119-127) ; les ternaires correspondants, dérivant d'éléments 3d et 4d ou 5d, n'ont pratiquement été étudiés que pour la composition équiatomique : $MMe'As$ ou $MMe'P$ ($M = 3d$; $Me' = Zr, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Pt, Hf$) (128-131).

Nous rappellerons tout d'abord les caractéristiques cristallographiques des arséniures et phosphures d'éléments 3d, de formule M_2X , en soulignant que les arséniures M_2As ($M = Ti, V, Ni$), le phosphure V_2P et les arséniures et phosphures Me_2X ($Me = Mo, W$; $X = As, P$) n'ont jamais été isolés.

I - CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES ARSENIURES ET PHOSPHURES D'ELEMENTS 3d DE FORMULE M_2X

La plupart des arséniures et phosphures 3d cristallisent dans l'un des trois types structuraux dérivés de Ni_2In ($B8_2$) suivants :

- Fe_2P , symétrie hexagonale $C22$, groupe spatial $P\bar{6}2m$, $Z = 3$

$$a = 5,865 \text{ \AA} \quad c = 3,456 \text{ \AA} \quad c/a = 0,5893$$

Cette structure a été déterminée par S. RUNDQVIST et F. JELLINEK (132).

- Co_2P , symétrie orthorhombique $C23$ ($anti-PbCl_2$), groupe spatial $Pnma$, $Z = 4$

$$a = 5,646 \text{ \AA} \quad b = 3,513 \text{ \AA} \quad c = 6,608 \text{ \AA}$$

Cette structure a été déterminée par H. NOWOTNY (133) et affinée par S. RUNDQVIST (134).

- Fe_2As , symétrie quadratique $C38$ type Cu_2Sb , groupe spatial $P4/nmm$, $Z = 2$

$$a = 3,627 \text{ kX} \quad c = 5,973 \text{ kX} \quad c/a = 1,646$$

Cette structure a été déterminée par M. ELANDER, G. HAGG et A. WESTGREN (135).

Les données cristallographiques concernant les phases M_2As et M_2P ($M = 3d$) sont rassemblées dans le tableau III-1.

TABLEAU III-1

Données cristallographiques des arséniures et phosphures 3d de formule M_2X

Phase	Structure type	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Références
Cr_2As	Fe_2As	$P4/nmm$	3.618(1)		6.350(1)	136, 137
Mn_2As	Fe_2As	$P4/nmm$	3.760		6.278	138
Fe_2As	Fe_2As	$P4/nmm$	3.632(1)		5.981(1)	64, 135
Co_2As	α -orth		5.989	10.373	3.582	121
	β - Fe_2P	$\bar{P}62\ m$	5.990		3.581	64
Ti_2P	Ti_2P		11.530		3.458	139
Cr_2P	Cr_2P		6.332	10.339	6.598	130
Mn_2P	Fe_2P	$\bar{P}62\ m$	6.078		3.455	140
Fe_2P	Fe_2P	$\bar{P}62\ m$	5.865		3.456	132
Co_2P	anti $PbCl_2$	$Pnma$	5.645	3.512	6.608	134
Ni_2P	Fe_2P	$\bar{P}62m$	5.866		3.389	140

II - RAPPELS STRUCTURAUX

2.1 Structure Ni₂In (B8₂)

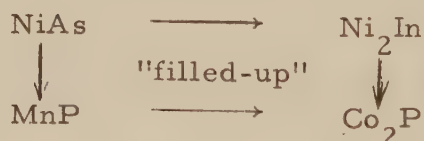
La structure Ni₂In est appelée structure "filled-up" NiAs ; en effet, alors que dans NiAs les sites bipyramidaux sont inoccupés, dans Ni₂In ces sites sont occupés par le nickel excédentaire (27).

La symétrie demeure hexagonale de groupe spatial P6₃/mmc et les positions cristallographiques sont :

Ni _I	en 2a	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$
Ni _{II}	en 2d	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{3}{4}$
In	en 2c	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{4}$

La structure de Ni₂In est présentée sur la figure 77 ; elle peut être comparée à celle de NiAs (Figures 1 et 2a) .

Dans Ni₂In (a_h = 4,179 Å , c_h = 5,131 Å , c/a = 1,22) existe une chaîne linéaire Ni-Ni (2,565 Å), de type I, comparable à celle qui existe dans NiAs. Cette structure, par déformation orthorhombique, conduit à la structure Co₂P, de même que NiAs conduisait à MnP :



Dans la structure Co₂P, la déformation des plans de phosphore peut entraîner l'existence d'une chaîne régulière en zigzag de type II, se développant parallèlement à l'axe b, en plus de la chaîne, presque linéaire, de type I.

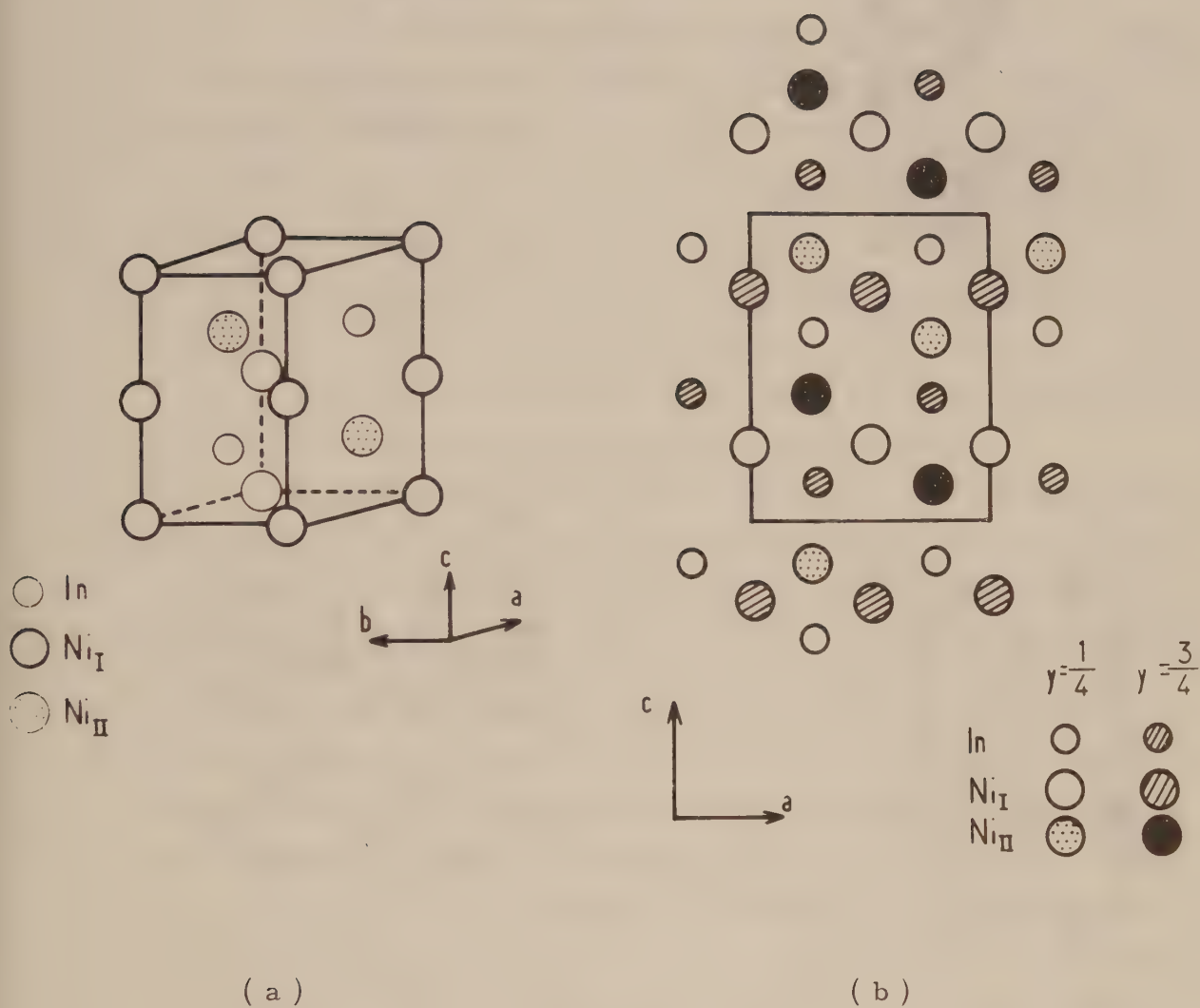
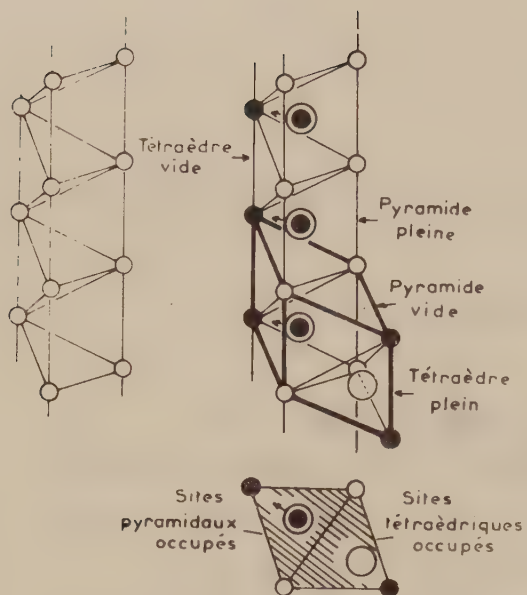


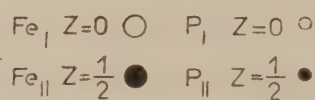
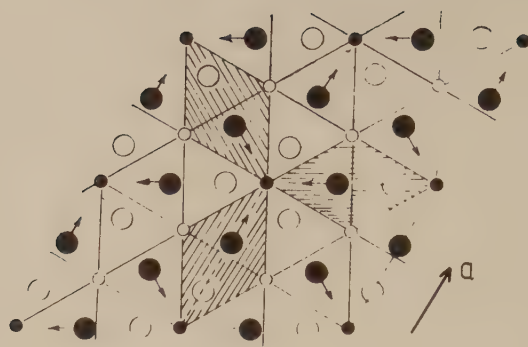
Figure 77

Structure Ni_2In

(a) maille hexagonale , (b) maille orthohexagonale



(a)

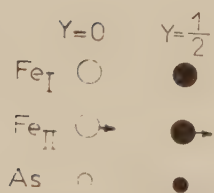
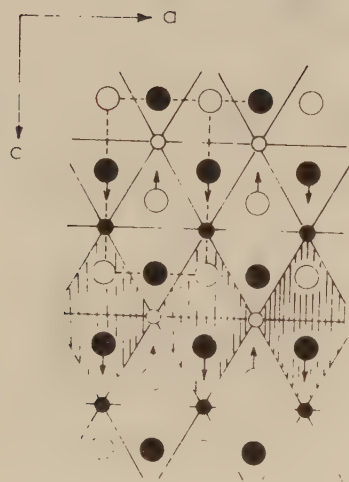


Type Fe_2P

Hexagonal

Fe_2P

(b)

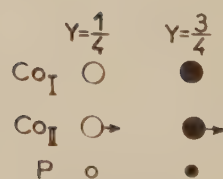
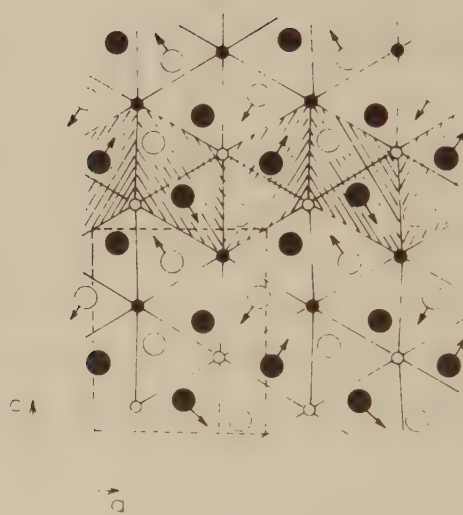


Type Cu_2Sb

Quadratique

Fe_2As

(d)



Type Anti- PbCl_2

Orthorhombique

Co_2P

(c)

Figure 78

2.2 Etude comparative entre les structures Fe_2P (C22), Co_2P (C23) et Fe_2As (C38)

S. RUNDQVIST a étudié de façon détaillée les structures Fe_2P et Co_2P en mettant en évidence l'environnement métallique du phosphore (73). En effet, dans ces deux structures dérivées de Ni_2In , le phosphore présente une coordinence 9-prismatique de métal ou tétrakaidécaédrique. Ces structures sont dès lors décrites à partir de ces tétradaidécaèdres qui s'empilent suivant des plans parallèles à $[001]$ pour Fe_2P , ou $[010]$ pour Co_2P .

Nous intéressant aux liaisons métal-métal, nous préférons considérer l'environnement de l'élément métallique.

R. FRUCHART et Al. (121) ont montré que les atomes de phosphore forment alternativement des tétraèdres et des pyramides à base carrée, qui s'empilent en dessinant des canaux de sections triangulaires orientés parallèlement à la direction $[001]$ en structure hexagonale, ou à la direction $[010]$ en structure orthorhombique. Dans les phases M_2P (M = élément 3d), les atomes métalliques contenus dans les canaux occupent alternativement, soit des sites tétraédriques, soit des sites pyramidaux. On peut donc rapporter l'une ou l'autre de ces structures à une unité structurale qui est un sous-motif commun et qui se présente sous la forme d'un assemblage rhomboédrique (figure 78a). Les trois types structuraux (hexagonal Fe_2P , orthorhombique Co_2P et quadratique Fe_2As) correspondent alors à trois modes d'empilement différents de l'élément rhomboédrique commun (figure 78 b, c, d).

Du fait de la disposition de ces motifs rhomboédriques dans les trois structures C22, C23 et C38, diverses liaisons métal-métal sont possibles du fait des interactions tétraèdre-tétraèdre, pyramide-pyramide ou tétraèdre-pyramide : elles peuvent conduire, soit à des chaînes en zigzag, soit à des clusters.

III - ETUDE DES SYSTEMES $M_2X-(Me_2X)$ ($M = 3d$; $Me = Mo, W$; $X = As, P$)

Les systèmes $M_2X-(Me_2X)$ ont été étudiés à des températures comprises entre 800 et 1200° C. Les diagrammes de diffraction X des phases isolées, ont été indexés à partir d'études radiocristallographiques (maille, groupe de symétrie, groupe de Laüe) sur des monocristaux préparés par synthèse directe, à des températures de l'ordre de 1200° C.

Pour plus de commodité, nous écrirons les solutions solides sous la forme $M_{2-x}Me_xX$ et non $(M_{1-x}Me_x)_2X$.

3.1 Etude des systèmes $M_2As-(Mo_2As)$

Pour $M = Ti, V$ et Mn , aucun arséniure ternaire de molybdène n'a pu être préparé.

3.1.1 $M = Cr$

Le système $Cr_2As-(Mo_2As)$ présente, à 1000° C, une solution solide $Cr_{2-x}Mo_xAs$, de symétrie hexagonale de type Fe_2P (C22), pour $0,15 \leq x \leq 0,4$. Les paramètres des composés limites sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,345 \text{ \AA} & c &= 3,456 \text{ \AA} & (V &= 120,49 \text{ \AA}^3) & \text{pour } Cr_{1,85}Mo_{0,15}As \\ a &= 6,348 \text{ \AA} & c &= 3,466 \text{ \AA} & (V &= 120,95 \text{ \AA}^3) & \text{pour } Cr_{1,6}Mo_{0,4}As \end{aligned}$$

3.1.2 $M = Fe$

Il n'existe, dans le système $Fe_2As-(Mo_2As)$, à 1050° C, qu'une phase de composition $Fe_{1,6}Mo_{0,4}As$, de symétrie hexagonale C22, dont les paramètres sont $a = 6,180 \text{ \AA}$, $c = 3,571 \text{ \AA}$ ($V = 118,11 \text{ \AA}^3$).

3.1.3 $M = Co$

Le système $Co_2As-(Mo_2As)$ montre, à 1050° C, deux solutions solides $Co_{2-x}Mo_xAs$ (figure 79, tableau C-1 en annexe), la première de symétrie hexagonale C22 pour $0,2 \leq x \leq 0,35$, la seconde de symétrie

orthorhombique de type Co_2P (C23) pour $0,45 \leq x \leq 0,8$.

Les paramètres et les volumes molaires des phases $\text{Co}_{1,65}\text{Mo}_{0,35}\text{As}$ et $\text{Co}_{1,55}\text{Mo}_{0,45}\text{As}$ sont respectivement :

$$\begin{aligned} a &= 6,025 \text{ \AA} & c &= 3,648 \text{ \AA} & (V/Z &= 38,23 \text{ \AA}^3) \\ a &= 5,900 \text{ \AA} & b &= 3,735 \text{ \AA} & c &= 6,955 \text{ \AA} & (V/Z &= 38,32 \text{ \AA}^3) \end{aligned}$$

Le changement structural hexagonal C22 $\rightarrow$ orthorhombique C23 a donc lieu sans modification du volume molaire. Les paramètres de la limite supérieure de la solution solide $\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$ sont donnés dans le tableau III-2 ; la composition équiatomique CoMoAs n'a pu être atteinte, quels que soient les traitements thermiques effectués.

3.1.4 $M = \text{Ni}$

Le système $\text{Ni}_2\text{As}-(\text{Mo}_2\text{As})$ présente à 900°C (figure 80, tableau C-2) une solution solide de symétrie hexagonale C22, pour $0,5 \leq x \leq 0,8$; les paramètres et le volume de $\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$, composition limite, sont : $a = 6,052 \text{ \AA}$, $c = 3,744 \text{ \AA}$ ($V = 118,75 \text{ \AA}^3$).

3.2 Etude des systèmes $M_2\text{As}-(W_2\text{As})$

Les systèmes $M_2\text{As}-(W_2\text{As})$ ont été étudiés, mais ils ne donnent aucune phase.

3.3 Etude des systèmes $M_2\text{P}-(\text{Mo}_2\text{P})$

Pour $M = \text{Ti}, \text{V}$, aucun phosphure ternaire de molybdène n'a pu être préparé.

3.3.1 $M = \text{Cr}$

Le système $\text{Cr}_2\text{P}-(\text{Mo}_2\text{P})$, étudié à 1150°C , présente deux solutions solides $\text{Cr}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ de symétrie orthorhombique (figure 81,

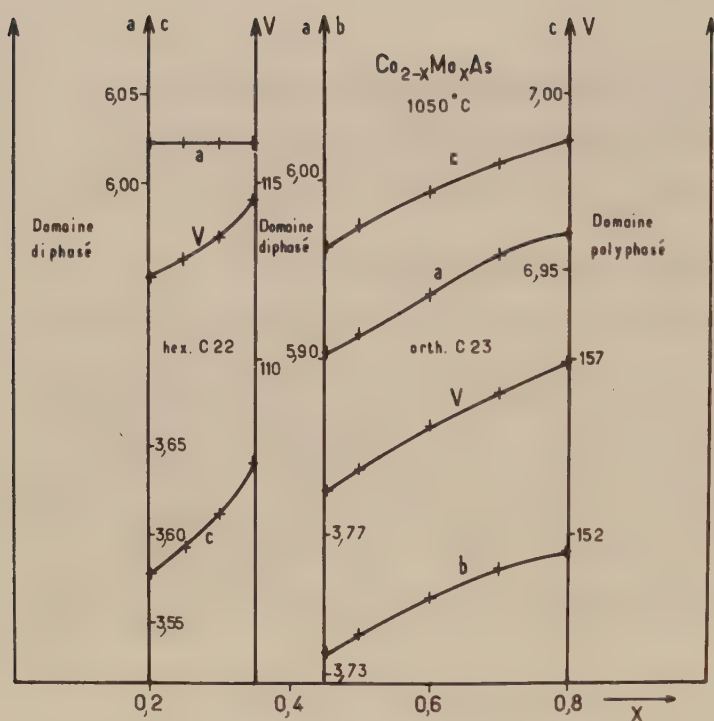


Figure 79

Domaines cristallographiques et variation des paramètres et du volume de $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$

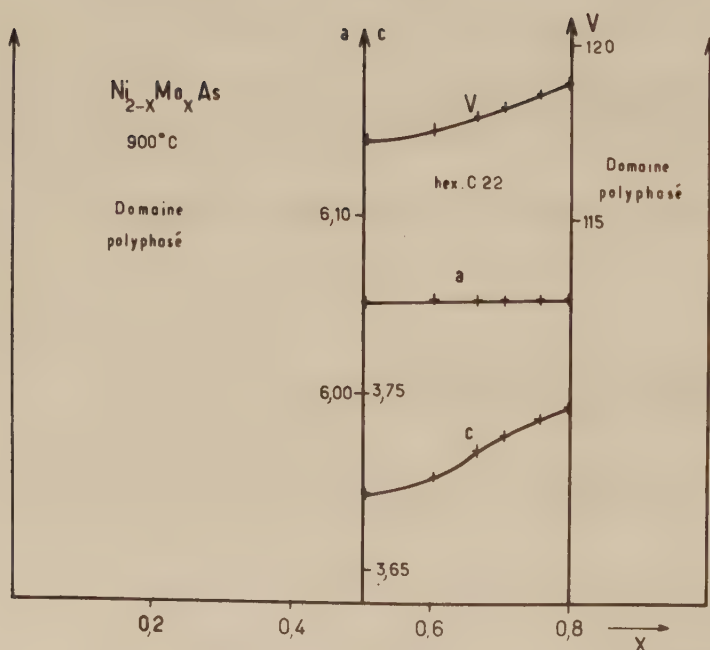


Figure 80

Variation des paramètres et du volume de $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$

tableau C-3) :

- l'une pour $0 \leq x \leq 0,3$ correspond à la substitution du chrome par le molybdène dans Cr_2P ;
- l'autre, pour $0,6 \leq x \leq 0,8$, est de type Co_2P .

Les paramètres et le volume molaire du composé limite $\text{Cr}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$ sont donnés dans le tableau III-2.

3.3.2 $\text{M} = \text{Mn}$

Le système $\text{Mn}_2\text{P}-(\text{Mo}_2\text{P})$ à 1000°C comporte deux solutions solides (figure 82, tableau C-4) :

- la première de symétrie hexagonale C22 pour $0 \leq x \leq 0,2$
- la seconde de symétrie orthorhombique C23 pour $0,4 \leq x \leq 0,8$.

Les paramètres et le volume molaire du composé limite $\text{Mn}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$ sont donnés dans le tableau III-2.

On remarque, sur la figure 82, que les paramètres a , b , c demeurent constants dans tout le domaine de la solution solide orthorhombique.

3.3.3 $\text{M} = \text{Fe}$

La solution solide de symétrie orthorhombique C23, pour $0,1 \leq x \leq 1$, à 1000°C , est présentée sur la figure 83 et dans le tableau C-5. Contrairement à la solution solide précédente, les paramètres et le volume augmentent lors de la substitution du fer par le molybdène. Les paramètres du composé équiatomique FeMoP sont :

$$a = 5,922 \text{ \AA} , \quad b = 3,663 \text{ \AA} , \quad c = 6,790 \text{ \AA} \quad (V = 147,29 \text{ \AA}^3).$$

La solution solide $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ a fait l'objet d'une étude par spectrométrie Mössbauer (cf. chapitre VI).

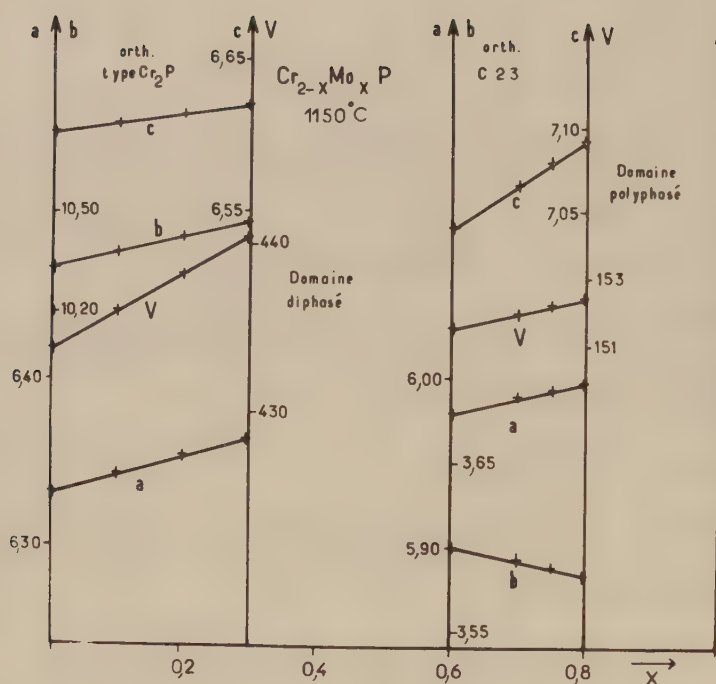


Figure 81

Domaines cristallographiques et variation des paramètres et du volume de $\text{Cr}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

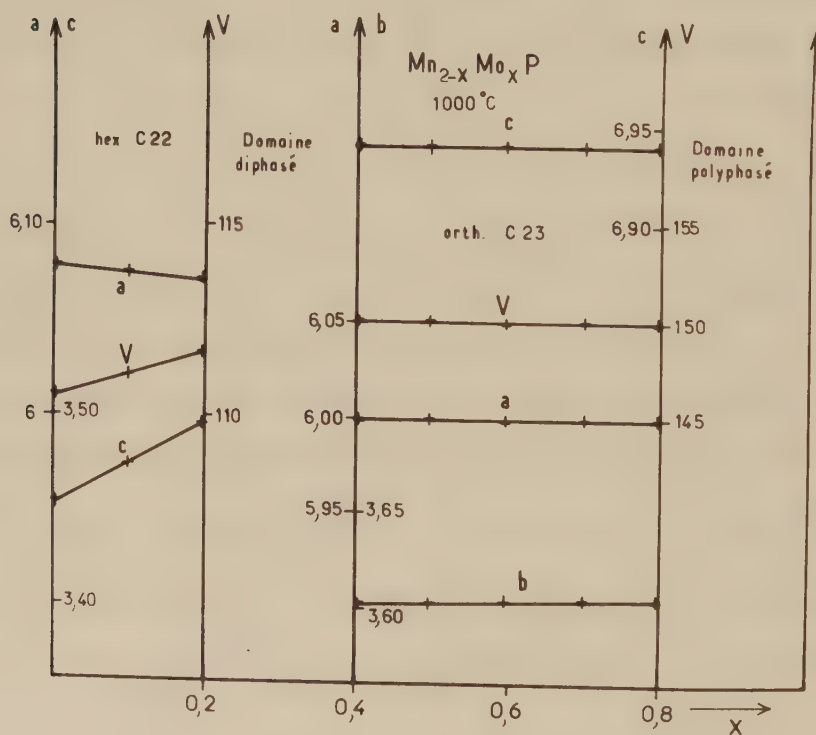


Figure 82

Domaines cristallographiques et variation des paramètres et du volume de $\text{Mn}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

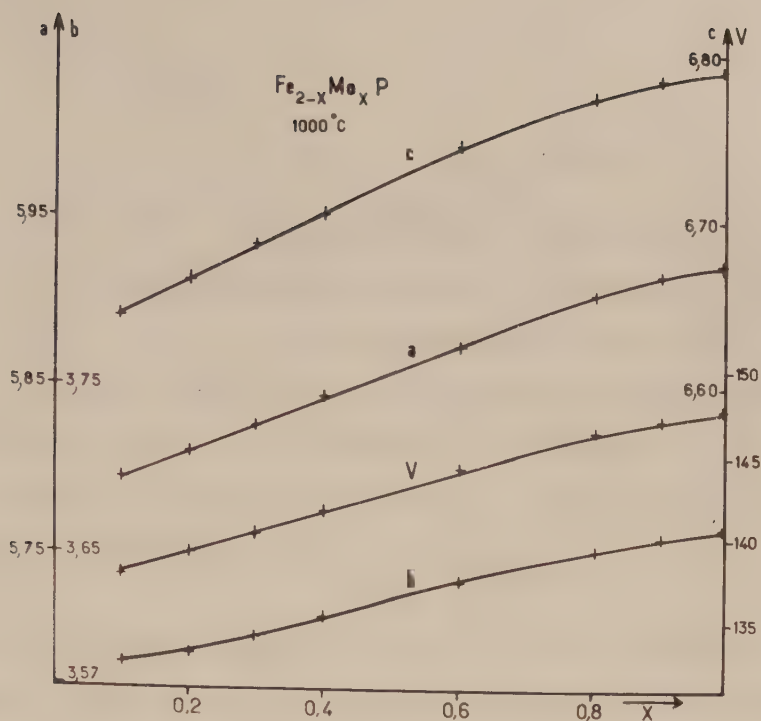


Figure 83

Variation des paramètres et du volume de $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

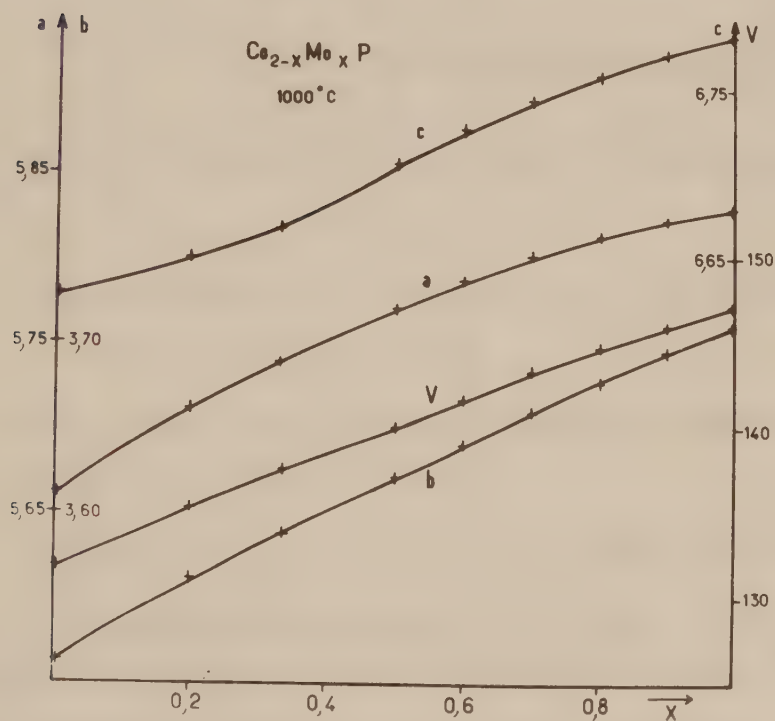


Figure 84

Variation des paramètres et du volume de $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

3.3.4 M = Co

Le système $\text{Co}_2\text{P}-(\text{Mo}_2\text{P})$ présente, à 1000°C , une solution solide continue de symétrie orthorhombique C23 pour $0 \leq x \leq 1$ (figure 84, tableau C-5). Les paramètres et le volume du composé équiatomique CoMoP sont donnés dans le tableau III-2, son diagramme X est présenté en annexe dans le tableau C-7. La structure de CoMoP , déterminée sur monocristal, sera décrite dans le chapitre V.

3.3.5 M = Ni

Ce système montre, à 1100°C , pour $0 \leq x \leq 1$, une solution solide de symétrie hexagonale de type Fe_2P (C22) (figure 85, tableau C-8). Les paramètres de la phase équiatomique NiMoP , dont la structure a été déterminée sur monocristal (chapitre IV) sont donnés dans le tableau III-2 ; le diagramme X de cette phase est en annexe, tableau C-9.

3.4 Etude des systèmes $\text{M}_2\text{P}-(\text{W}_2\text{P})$

Ces systèmes présentent des solutions solides $\text{M}_{2-x}\text{W}_x\text{P}$ de symétrie :

- hexagonale de type Fe_2P , avec $0 \leq x \leq 0,2$ pour $\text{M} = \text{Mn}$
et $0 \leq x \leq 1$ pour $\text{M} = \text{Ni}$
- orthorhombique de type Co_2P , avec $0 \leq x \leq 0,8$ pour $\text{M} = \text{Fe}$
et $0 \leq x \leq 1$ pour $\text{M} = \text{Co}$
- orthorhombique de type Cr_2P , avec $0 \leq x \leq 0,3$ pour $\text{M} = \text{Cr}$.

En outre, pour $\text{M} = \text{Mn}$ et Cr , les phases de composition voisine de $\text{M}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$ montrent des diagrammes X originaux et isotypes (figure 86). L'étude sur monocristal a permis d'indexer ces diagrammes dans une maille de symétrie hexagonale ; les paramètres de $\text{Mn}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$

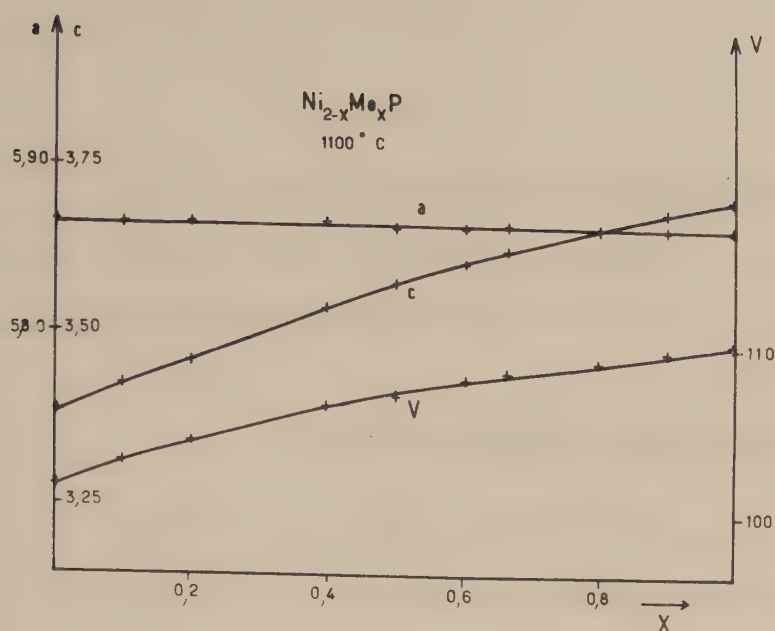


Figure 85

Variation des paramètres et du volume de $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

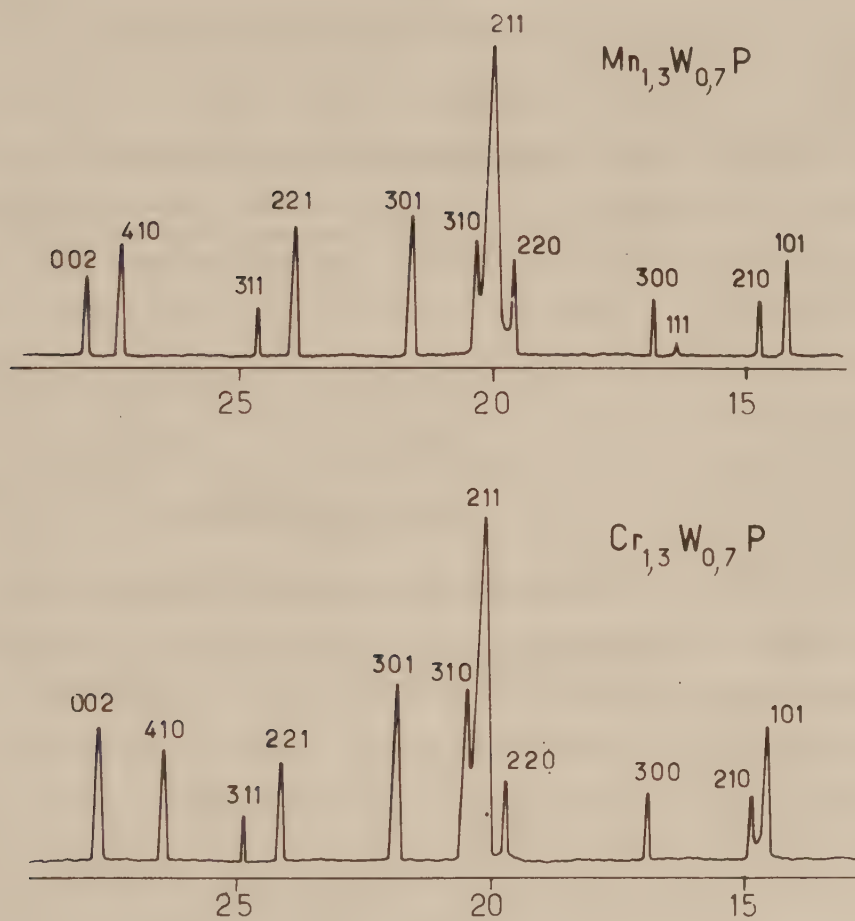


Figure 86

Diagrammes de diffraction X de $\text{Mn}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$ et $\text{Cr}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$

et $\text{Cr}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$ sont donnés dans le tableau III-2.

Remarques : Dans tous les systèmes $\text{M}_2\text{P}-(\text{W}_2\text{P})$, la préparation des phases $\text{M}_{2-x}\text{W}_x\text{P}$ pour $x > 0,5$ nécessite un léger déficit de tungstène.

3.5 Résumé cristallographique et discussion

Les domaines d'existence des solutions solides dans les systèmes $\text{M}_2\text{As}-(\text{Mo}_2\text{As})$ et $\text{M}_2\text{P}-(\text{Me}_2\text{P})$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), pour $0 \leq x \leq 1$, sont rassemblés sur la figure 87. Au-delà de la composition $x = 1$, aucune phase n'a été isolée.

La plupart des phases sont de symétrie hexagonale C22 ou de symétrie orthorhombique C23 ; aucune phase de symétrie quadratique C38 n'a été mise en évidence.

Les solutions solides $\text{M}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$ sont souvent peu étendues et de symétrie hexagonale C22, alors que les solutions solides $\text{M}_{2-x}\text{Me}_x\text{P}$ sont larges et de symétrie orthorhombique C23, ce qui est conforme avec la règle d'évolution établie par R. FRUCHART et Al. (121), selon laquelle les interactions métalliques augmentent lorsqu'on substitue l'arsenic par le phosphore : ainsi, de même que FeCrAs est hexagonal et FeCrP orthorhombique, $\text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$ est hexagonal et $\text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$ orthorhombique.

Toutefois, certains arséniures, par exemple CoVAs , présentent néanmoins la symétrie orthorhombique C23 (122), il n'est donc pas étonnant que la solution solide $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$, pour $0,45 \leq x \leq 0,8$, ait également cette symétrie ; de même certains phosphures, tel NiFeP , conservent la symétrie hexagonale C22 : la solution solide $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ possède également cette symétrie comme d'ailleurs $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$.

Ces anomalies sont presque toujours liées à la présence, soit du cobalt, soit du nickel ; le seul autre exemple connu est MnTiP de symétrie hexagonale C22.

Figure 87

Résumé cristallographique des systèmes :

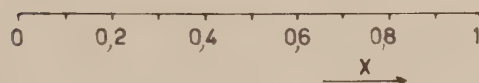
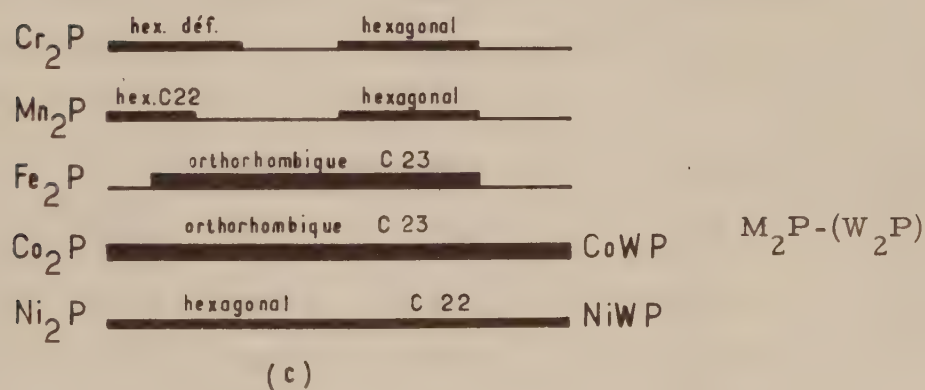
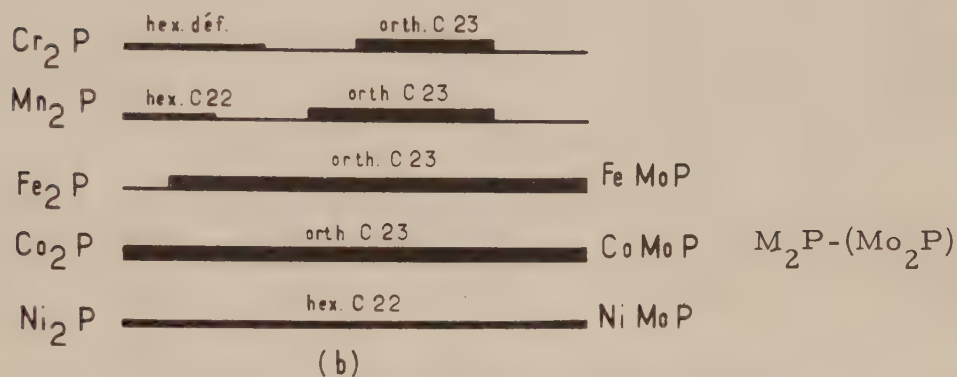
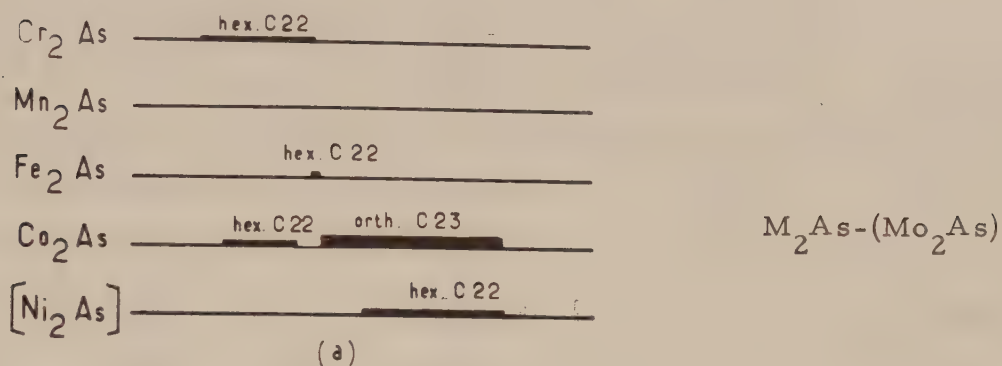


TABLEAU III-2

Caractéristiques cristallographiques des composés limites obtenus.

Composition	Structure-type	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V/Z(\text{\AA}^3)$
$\text{Cr}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$	Fe_2P	6.348		3.466	40.32
$\text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$	Fe_2P	6.180		3.571	39.37
$\text{Co}_{1,65}\text{Mo}_{0,35}\text{As}$	Fe_2P	6.025		3.648	38.23
$\text{Co}_{1,55}\text{Mo}_{0,45}\text{As}$	Co_2P	5.900	3.735	6.955	38.32
$\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$	Co_2P	5.970	3.764	6.986	39.25
$\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$	Fe_2P	6.052		3.744	39.58
$\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$	Co_2P	5.998	3.581	7.095	38.09
$\text{Mn}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$	Co_2P	5.995	3.602	6.942	37.48
FeMoP	Co_2P	5.922	3.663	6.790	36.82
CoMoP	Co_2P	5.827	3.711	6.780	36.65
NiMoP	Fe_2P	5.861		3.704	36.69
$\text{Cr}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$	hex.	9.158		3.319	40.17
$\text{Mn}_{1,3}\text{W}_{0,7}\text{P}$	hex.	9.220		3.396	41.67
$\text{Fe}_{1,2}\text{W}_{0,8}\text{P}$	Co_2P	5.893	3.635	6.747	36.13
CoWP	Co_2P	5.848	3.660	6.774	36.25
NiWP	Fe_2P	5.871		3.668	36.50

Si la composition équiatomique MMoX (M = 3d ; X = As, P) n'est pas atteinte dans le cas des arséniures, elle l'est, par contre, dans le cas des phosphures pour NiMoP, CoMoP et FeMoP. Le tableau III-3 représente les composés équiatomiques ou limites obtenus respectivement avec le chrome ou le molybdène (de même configuration électronique externe) dans les solutions solides $M_{2-x}Cr_xX$ ou $M_{2-x}Mo_xX$ (M = Mn, Fe, Co, Ni ; X = As, P) : on remarque ainsi que, dans Fe_2As , la substitution du fer par le chrome conduit au composé équiatomique FeCrAs, alors que celle du fer par le molybdène ne donne que le composé limite $Fe_{1,6}Mo_{0,4}As$:

$$\begin{array}{llll} FeCrAs & a = 6,096 \text{ \AA} & c = 3,651 \text{ \AA} & (V = 117,51 \text{ \AA}^3) \\ Fe_{1,6}Mo_{0,4}As & a = 6,180 \text{ \AA} & c = 3,571 \text{ \AA} & (V = 118,11 \text{ \AA}^3). \end{array}$$

Nous avons vérifié que la solution solide FeCrAs- $Fe_{1,6}Mo_{0,4}As$ est continue : $a = 6,123 \text{ \AA}$, $c = 3,630 \text{ \AA}$ ($V = 117,86 \text{ \AA}^3$) pour le composé $Fe_{1,3}Cr_{0,5}Mo_{0,2}As$.

Ces résultats montrent que la substitution d'un élément 3d par le molybdène, en symétrie hexagonale C22, contrairement à celle d'un élément 3d par le chrome, est limitée alors qu'elle ne l'est pas en symétrie orthorhombique C23 puisque la substitution du fer par le chrome ou le molybdène dans Fe_2P conduit aux composés équiatomiques FeCrP et FeMoP.

$$\begin{array}{llll} a = 5,826 \text{ \AA} & b = 3,565 \text{ \AA} & c = 6,650 \text{ \AA} & V = 138,12 \text{ \AA}^3 \text{ pour FeCrP} \\ a = 5,877 \text{ \AA} & b = 3,621 \text{ \AA} & c = 6,709 \text{ \AA} & V = 142,77 \text{ \AA}^3 \text{ pour FeCr}_{0,5}Mo_{0,5}P \\ a = 5,922 \text{ \AA} & b = 3,663 \text{ \AA} & c = 6,790 \text{ \AA} & V = 147,29 \text{ \AA}^3 \text{ pour FeMoP} \end{array}$$

Enfin, si l'on considère l'évolution structurale $NiCrP \rightarrow NiMoP$, on devrait s'attendre, puisque NiCrP présente deux variétés : l'une hexagonale C22 en-dessous de 800° C ($a = 5,853 \text{ \AA}$, $c = 3,502 \text{ \AA}$), l'autre orthorhombique C23 au-dessus de 1100° C ($a = 5,789 \text{ \AA}$, $b = 3,532 \text{ \AA}$, $c = 6,807 \text{ \AA}$), à trouver également NiMoP de symétrie

orthorhombique C23 ; or, dans le domaine de température étudié (700 - 1500° C), NiMoP demeure de symétrie hexagonale C22.

Remarque : NiNbP et NiTaP présentent, par contre, la symétrie orthorhombique C23 (129).

TABLEAU III-3

$\text{Mn}_2\text{As (Q)}$ $\nearrow \text{MnCrAs (Q)}$ $\searrow \text{Rien}$	$\text{Co}_2\text{As (H déf.)}$ $\nearrow \text{CoCrAs (H)}$ $\searrow \text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As (O)}$
$\text{Mn}_2\text{P (H)}$ $\nearrow \text{MnCrP (H déf.)}$ $\searrow \text{Mn}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P (O)}$	$\text{Co}_2\text{P (O)}$ $\nearrow \text{CoCrP (O)}$ $\searrow \text{CoMoP (O)}$
$\text{Fe}_2\text{As (Q)}$ $\nearrow \text{FeCrAs (H)}$ $\searrow \text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As (H)}$	(Ni_2As) $\nearrow \text{NiCrAs (H)}$ $\searrow \text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As (H)}$
$\text{Fe}_2\text{P (H)}$ $\nearrow \text{FeCrP (O)}$ $\searrow \text{FeMoP (O)}$	$\text{Ni}_2\text{P (H)}$ $\nearrow \text{NiCrP (H, O)}$ $\searrow \text{NiMoP (H)}$

H : hexagonal C 22 O : orthorhombique C 23 Q : quadratique C 38

IV - ETUDE STRUCTURALE DE NiMoP

4.1 Préparation et étude cristallographique

Le phosphure ternaire NiMoP a été préparé par synthèse directe, à 1100° C, la poudre cristalline obtenue est grise ; des monocristaux de cette phase ont été préparés en portant la température de réaction à 1200° C.

L'étude sur chambres a conduit aux résultats cristallographiques suivants : la maille est de symétrie hexagonale avec les paramètres :

$$a = 5,861 (3) \text{ \AA} \quad c = 3,704 (2) \text{ \AA} \quad V = 110,07 \text{ \AA}^3$$

le groupe de Laue est 6/mmm, le groupe spatial $P\bar{6}2m$. Les densités calculée et observée : $d_{\text{cal}} = 8,39$, $d_{\text{obs}} = 8,26$ conduisent à un nombre de motifs par maille $Z = 3$.

4.2 Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, à l'aide d'un monocristal de forme parallélépipédique, de dimensions : 0,154 x 0,098 x 0,098 mm ($\mu R = 1,63$) avec les limites $0 \leq h \leq 10$, $0 < k \leq 10$, $-7 \leq l \leq +6$. 790 réflexions correspondant au critère $\sigma I/I < 1$ ont été retenues ; après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation, et moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 242 réflexions indépendantes ont été conservées.

4.3 Détermination structurale

Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés jusqu'à un facteur $R = 0,064$. Après affinement des facteurs de température anisotropes, les valeurs finales sont : $R = 0,043$ ($R_H = 0,060$) pour 242 réflexions indépendantes. L'affinement du taux d'occupation du nickel, si l'on considère un écart-type de 2σ , a conduit à la valeur $0,98 < \tau < 1,02$; les séries différences, que nous avons effectuées, n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $0,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$: le monocristal étudié présente donc la composition NiMoP. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le tableau III-4.

TABLEAU III-4

Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique
de NiMoP.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	12	Beq
Ni (3f)	0,25034(22)	0	0	24(13)	29(3)	47(5)	14(3)	0,265
Mo (3g)	0,58647(14)	0	0,5	19(8)	22(2)	15(3)	11(2)	0,164
P _I (2c)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	22(4)	22(4)	47(10)	11(4)	0,242
P _{II} (1b)	0	0	0,5	31(6)	31(6)	33(16)	15(6)	0,274

$$\beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

Tous les facteurs β sont multipliés par 10^4 .

4.4 Description structurale

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée sur la figure 88. Le nickel est en site tétraédrique de phosphore ($2 P_I + 2 P_{II}$), le molybdène en site pyramidal ($4 P_I + P_{II}$) ; le phosphore est situé dans un site 9-prismatique de métal : P_I (6 Ni + 3 Mo) ; P_{II} (6 Mo + 3 Ni). Les distances interatomiques et les angles de valence sont rassemblés dans le tableau III-5.

Si l'on considère les distances interatomiques Ni-P, on remarque qu'elles sont supérieures à celles de Ni_2P ($2,209 \text{ \AA}$ et $2,263 \text{ \AA}$), mais de même grandeur que celles trouvées dans $NiMoP_2$ ($d_{\text{moyen}} NiMoP = 2,300 \text{ \AA}$, $d_{\text{moyen}} NiMoP_2 = 2,304 \text{ \AA}$) ; par contre, la valeur moyenne des distances Mo-P est de $2,532 \text{ \AA}$, alors qu'elle est de $2,460 \text{ \AA}$ dans $NiMoP_2$.

Dans $NiMoP$, il n'existe pas de liaisons phosphore-phosphore : les distances sont toutes supérieures à $3,70 \text{ \AA}$.

4.5 Etude comparative avec les phases de structure type Fe_2P

Si la structure des binaires Ni_2P , Mn_2P et Fe_2P est connue (132) (140), celle des phases ternaires, arséniées ou phosphorées, n'a pas été déterminée, à l'exception de celle de $NiCoP$, déterminée par diffraction de neutrons et qui conduit à une répartition statistique du nickel et du cobalt dans les tétraèdres et pyramides de la structure C22 (126).

Nous avons rassemblé, dans le tableau III-6, les distances métal-métal observées dans Ni_2P , Mn_2P , Fe_2P et $NiMoP$.

TABLEAU III-5

Distances interatomiques ($\text{\AA}$) et angles de valence ($^\circ$) dans NiMoP

Ni-2 Ni = 2.541	Mo-4 P _I = 2.559 (2)
Mo-2 Ni = 2.704 (2)	Mo-P _{II} = 2.424 (2)
Mo-4 Ni = 2.811 (2)	Mo-4 Mo = 3.059
Ni-2 P _I = 2.237 (1)	Mo-2 Mo = 4.198
Ni-2 P _{II} = 2.363 (1)	P - P = 3.704

Ni _I -P _{II} -Ni' _I = 103.22	Mo _I -Ni _I -Mo' _I = 86.46
Mo _{III} -P _I -Mo' _{III} = 92.72	Mo _{III} -Mo _I -Mo _{IV} = 86.65
Mo _{III} -P _{II} -Mo' _{III} = 56.80	Mo' _{IV} -Ni _I -Mo _I = 121.16
Mo _{IV} -Ni _I -Mo' _{IV} = 82.43	Mo _{IV} -Ni _I -Mo _I = 67.35
Mo _{III} -Ni _I -Mo' _{III} = 82.43	Mo _{III} -Ni _I -Mo _{IV} = 96.62

Le signe ' correspond à une translation de la position de |001| ;
les numéros d'atomes sont ceux des figures 88 et 89.

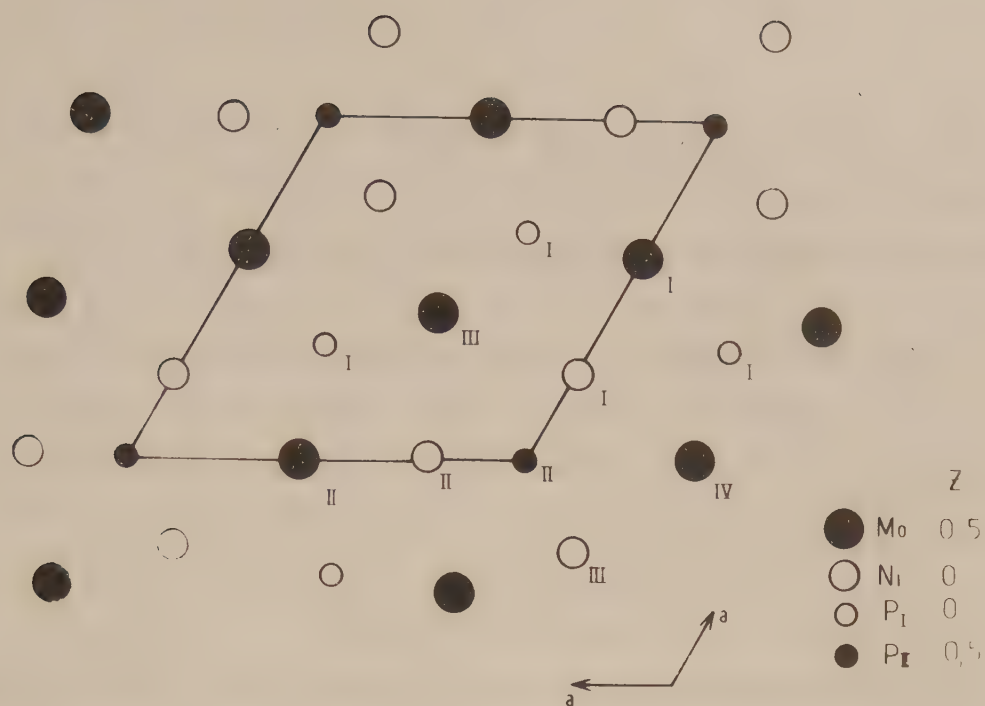


Figure 88

Structure de NiMoP -projection sur le plan (001)-

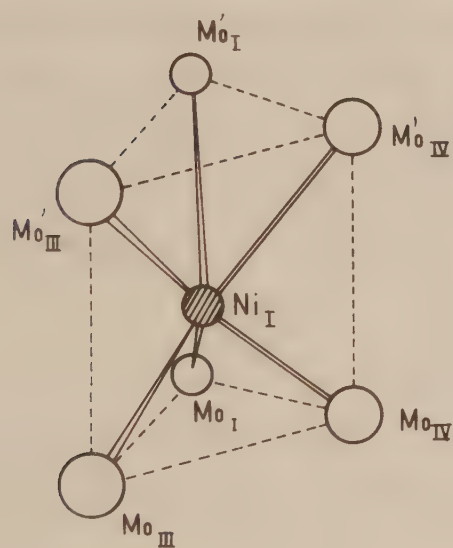


Figure 89

Motif prismatique (NiMo₆)

TABLEAU III-6

Distances métal-métal dans NiMoP, Ni₂P, Mn₂P et Fe₂P

	NiMoP	Ni ₂ P	Mn ₂ P	Fe ₂ P
a(Å)	5,861	5,866	6,081	5,865
c(Å)	3,704	3,389	3,460	3,456
c/a	0,632	0,578	0,569	0,589
Tr-Tr*	2,541(1,024)	2,613(1,054)	2,682(1,024)	2,610(1,024)
Py-Py	3,059(1,092)	3,088(1,245)	3,199(1,221)	3,087(1,220)
Tr-Py(2)	2,704(1,024)	2,605(1,048)	2,694(1,028)	2,630(1,035)
Tr-Py(4)	2,811(1,065)	2,678(1,080)	2,767(1,056)	2,708(1,066)

* Tr-Tr : distance métal-métal entre les atomes occupant les sites tétraédriques, Py-Py : distance métal-métal entre les atomes occupant les sites pyramidaux, etc... Entre parenthèses, figurent les rapports $\text{Tr-Tr}/2 r_{\text{Tr}}$, $\text{Py-Py}/2 r_{\text{Py}}$ et $\text{Tr-Py}/(r_{\text{Tr}} + r_{\text{Py}})$ où r_{Tr} , r_{Py} sont les rayons métalliques en coordination 12 des éléments occupant respectivement les sites tétraédriques et pyramidaux (tableau A-1, en annexe).

Ce calcul montre que :

- les distances Tr-Tr sont plus courtes dans NiMoP que dans Ni₂P et conduisent à un renforcement des liaisons nickel-nickel dans les clusters Ni₃.
- les distances Py-Py non compatibles avec des liaisons métal-métal dans Ni₂P, Mn₂P et Fe₂P, le sont par contre dans NiMoP : il y a formation de motifs Mo₃ reliés entre eux par les sommets.

- les distances Tr-Py sont de même grandeur dans les quatre composés : les "clusters" Ni_3 et Mo_3 , qui sont situés à des cotes différentes ($z = 0$ et $z = 1/2$ respectivement), sont reliés entre eux par l'intermédiaire de liaisons Mo-Ni en zigzag ($\text{Mo-Ni} = 2,704 \text{ \AA}$, $\text{Mo-Ni-Mo} = 86^\circ 46$; $\text{Mo-Ni} = 2,811 \text{ \AA}$, $\text{Mo-Ni-Mo} = 82^\circ 43$) qui déterminent des motifs prismatiques (NiMo_6) (figure 89) se développant à l'infini suivant la direction $[001]$; cette disposition du molybdène et du nickel dans ces motifs constitue un nouveau type de liaison Mo-Ni. Les motifs (NiMo_6) sont reliés par les faces suivant $[001]$ ou par les arêtes dans le plan (001) -la figure 90 montre la disposition structurale dans NiMoP des "clusters" Ni_3 , Mo_3 et des motifs (NiMo_6) -.

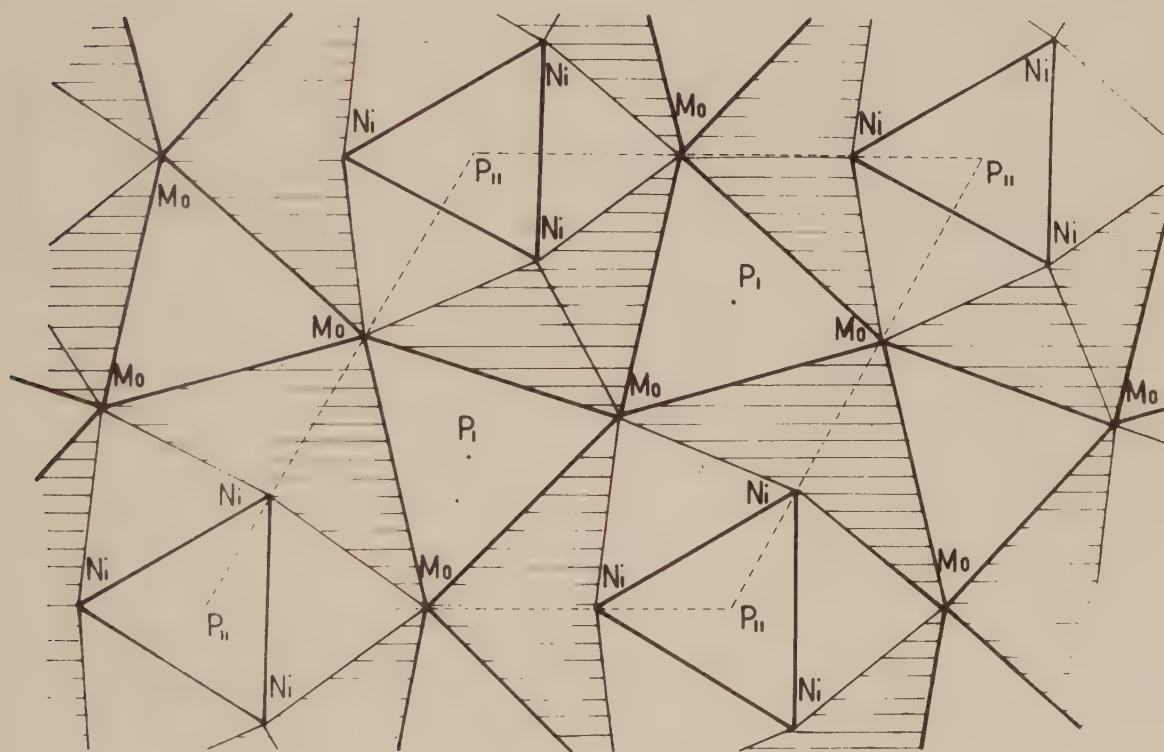


Figure 90

Disposition dans NiMoP des clusters Ni_3 , Mo_3 et des motifs (NiMo_6)

Les résultats structuraux de NiMoP sont en parfait accord avec l'évolution des paramètres a et c dans la solution solide $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1$) (figure 85) : en effet, le paramètre a demeure constant alors que c augmente avec x , ce qui est normal puisqu'il y a renforcement dans NiMoP des interactions tétraèdre-tétraèdre et pyramide-pyramide.

A notre connaissance, NiMoP présente actuellement le rapport c/a le plus élevé en symétrie hexagonale de type Fe_2P ($c/a = 0,632$) (tableau III-7) ; NiMoP apparaît donc comme un composé limite.

Remarque : Les rapports c/a pour $\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$ et NiWP valent respectivement 0,618 et 0,625.

TABLEAU III-7

Types de composés	Valeurs limites pour c/a	Exemples de composés ternaires : c/a
Arséniures	$0,551 \leq c/a \leq 0,603$	CrPdAs : 0,551 MnRuAs : 0,555 FeVAs : 0,569 FeCrAs : 0,599 NiMnAs : 0,601 CoCrAs : 0,603
Phosphures	$0,558 \leq c/a \leq 0,593$	MnTiP : 0,558 NiCoP : 0,575 NiFeP : 0,588 NiMnP : 0,593
Siliciures	$0,498 \leq c/a \leq 0,554$	TiMnSi : 0,498 NbCrSi : 0,509 ZrRuSi : 0,549 NbMnSi : 0,554
Germaniures	$0,534 \leq c/a \leq 0,599$	NbCrGe : 0,534 NbMnGe : 0,555 HgFeGe : 0,568 TiCoGe : 0,599

V - ETUDE STRUCTURALE DE CoMoP

5.1 Préparation et données cristallographiques

Des monocristaux de CoMoP ont été préparés par synthèse directe à 1200° C. L'étude radiocristallographique conduit aux résultats suivants : la maille est orthorhombique avec : $a = 5,827 (3) \text{ \AA}$, $b = 3,711 (2) \text{ \AA}$, $c = 6,780 (4) \text{ \AA}$, $V = 146,61 \text{ \AA}^3$, le groupe de Laue est mmm et le groupe spatial Pnma, compatible avec les extinctions systématiques observées : $hk0 \quad h = 2n+1$, $0kl \quad k+l = 2n+1$; les densités calculée et observée : $d_{\text{cal}} = 8,41$, $d_{\text{obs}} = 8,29$ conduisent à un nombre de motifs par maille $Z = 4$.

5.2 Enregistrement des intensités

Un monocristal de dimensions $0,140 \times 0,112 \times 0,056 \text{ mm}$ ($\mu R = 1,43$) a été enregistré sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 ; 662 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I < 1$ ont été retenues. Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation, et moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 296 réflexions indépendantes ont été conservées.

5.3 Détermination structurale

Les positions atomiques ont été affinées par le méthode des moindres carrés jusqu'à un facteur $R = 0,072$; les affinements des facteurs de température anisotropes conduisent aux valeurs finales $R = 0,044$ ($R_H = 0,058$). L'affinement du taux d'occupation du cobalt, si l'on considère un écart-type de 2σ , conduit à la valeur $0,98 < \tau < 1$; les séries différences n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $0,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; le monocristal étudié présente donc la composi-

tion CoMoP.

Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau III-8.

TABLEAU III-8

Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique dans CoMoP.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	Beq
Co (4c)	0,85906(14)	0,25	0,06581(11)	28(3)	51(6)	33(2)	-2(1)	0,420
Mo (4c)	0,96875(10)	0,25	0,67050(6)	17(3)	9(5)	19(2)	0	0,214
P (4c)	0,23588(26)	0,25	0,12009(22)	13(4)	36(9)	28(3)	-6(2)	0,294

$\beta_{12} = \beta_{23} = 0$. Tous les facteurs β sont multipliés par 10^4 .

5.4 Description structurale

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée sur la figure 91. Le cobalt est en site tétraédrique de phosphore, le molybdène en site pyramidal ; la coordinence du phosphore est 9-prismatique (5 Mo + 4 Co).

Les distances interatomiques et les angles de valence sont rassemblés dans le tableau III-9. La moyenne des distances Co-P est de 2,273 Å, valeur légèrement supérieure à celle de Co_2P (2,212 Å), mais inférieure à celle de CoP (2,30 Å) ; la moyenne des distances Mo-P (2,549 Å) est supérieure à celle de MoP (2,451 Å) et de NiMoP_2 (2,460 Å) ; elle est de même grandeur que celle de

TABLEAU III-9

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans CoMoP

Co-P = 2.247 (1)	Co _I -Co _{II} = 2.634
Co-P = 2.226 (1)	Mo _{III} -Mo _I = 3.107
Co-2 P = 2.310 (1)	Mo _I -Mo _{II} = 2.987
Mo-P = 2.393 (1)	Mo _I -Co _I = 2.782
Mo-2 P = 2.554 (1)	Mo _I -Co _V = 2.755
Mo-2 P = 2.623 (1)	Mo _I -Co _{III} = Mo _I -Co' _{III} = 2.756
P - P = 3.405	Mo _I -Co _{IV} = Mo _I -Co' _{IV} = 2.765

Co _I -Mo _I -Co _V = 138.58	Co _V -Mo _I -Co _{III} = 95.15
Co _I -Co _{III} -Co _V = 72.40	Co _I -Co _{II} -Co' _I = 89.34
Co _I -Co _{IV} -Co _V = 98.97	Co _{IV} -Mo _I -Co' _{IV} = 86.60
Co _I -Mo _I -Co _{IV} = 94.34	Co _{III} -Mo _I -Co' _{III} = 84.38
Co _I -Mo _I -Co _{III} = 114.73	Mo _I -Mo _{II} -Mo' _I = 76.58
Co _V -Mo _I -Co _{IV} = 56.99	Mo _{VI} -Mo _I -Mo _{III} = 139.20

Le signe ' correspond à une translation de la position de $[010]$;
les numéros d'atomes sont ceux des figures 91 et 92.

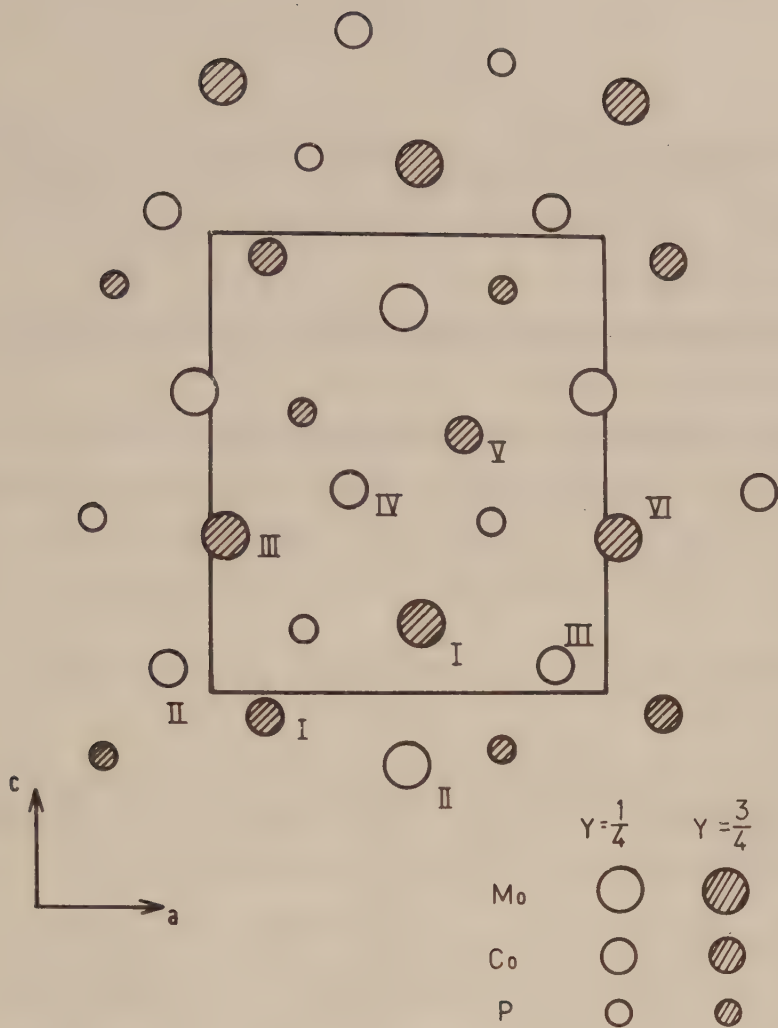


Figure 91

Projection de CoMoP sur le plan (010)

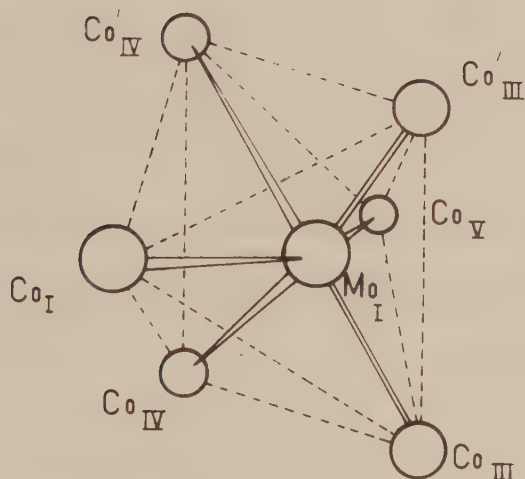


Figure 92

Motif octaédrique (MoCo₆)

NiMoP (2,532 Å) ; il n'existe pas, dans cette structure, de liaisons phosphore-phosphore : les distances P-P sont supérieures à 3,40 Å.

5.5 Etude comparative avec les phases de structure type Co_2P

Nous avons rassemblé dans le tableau III-10 les distances métal-métal observées dans les binaires Co_2P , Ru_2P et dans CoMoP .

TABLEAU III-10

Distances métal-métal dans CoMoP , Co_2P , Ru_2P et FeZrP .

	CoMoP	Co_2P	Ru_2P	FeZrP
a(Å)	5,827	5,646	5,902	6,309
b(Å)	3,711	3,513	3,859	3,740
c(Å)	6,780	6,608	6,896	7,712
Tr-Tr *	2,634(1,045)	2,547(1,011)	2,746(1,093)	2,776(1,093)
Py-Py(I)	3,107(1,110)	3,030(1,202)	3,209(1,216)	3,297(1,030)
Py-Py(II)	2,987(1,067)	2,830(1,123)	2,928(1,109)	3,233(1,010)
Tr-Py	2,782(1,046)	2,664(1,057)	2,758(1,045)	2,935(1,023)
Tr-Py	2,756(1,036)	2,625(1,042)	2,830(1,072)	2,946(1,026)
(Tr-Py)x2	2,755(1,036)	2,711(1,076)	2,947(1,116)	2,830(0,986)
(Tr-Py)x2	2,765(1,039)	2,690(1,067)	2,840(1,076)	2,821(0,983)

* Les abréviations Tr, Py et les valeurs entre parenthèses ont été expliquées précédemment (tableau III-6).

On peut remarquer que :

- les distances Tr-Tr sont légèrement plus longues dans CoMoP que

dans Co_2P , ce qui conduit à un affaiblissement des liaisons cobalt-cobalt ;

- les distances Py-Py sont plus courtes dans CoMoP que dans Co_2P et dans Ru_2P , il y a donc existence de liaisons Mo - Mo, qui forment des chaînes de type I et II, comme dans "MoAs", avec toujours prédominance de la chaîne type II ; toutefois, la longueur de la liaison Mo-Mo y est supérieure, ce qui est en accord avec l'augmentation de la coordinence totale du molybdène qui passe de 10 dans "MoAs" à 15 dans CoMoP .

	"MoAs"	CoMoP
Chaîne I	3,096 Å (149°75)	3,107 Å (139°20)
Chaîne II	2,927 Å (70°15)	2,987 Å (76°58)

- les distances Tr-Py, plus courtes dans CoMoP que dans Co_2P et Ru_2P , sont toutes sensiblement identiques : ce sont les liaisons métal-métal les plus fortes dans la structure ; elles forment des motifs octaédriques (MoCo_6) (figure 92) reliés par une face suivant $[100]$ ou par une arête suivant $[001]$. La figure 93 montre la disposition de ces octaèdres (MoCo_6) dans la structure.

Dans le tableau III-10, nous comparons également CoMoP à FeZrP de type Co_2P , dont la structure a été déterminée par S. RUNDQVIST et P.C. NAWAPONG (129) ; les diverses interactions métal-métal y sont compatibles avec l'interprétation que nous donnons pour CoMoP : il y a dans FeZrP renforcement des liaisons tétraèdre-pyramide et pyramide-pyramide au détriment des liaisons tétraèdre-tétraèdre.

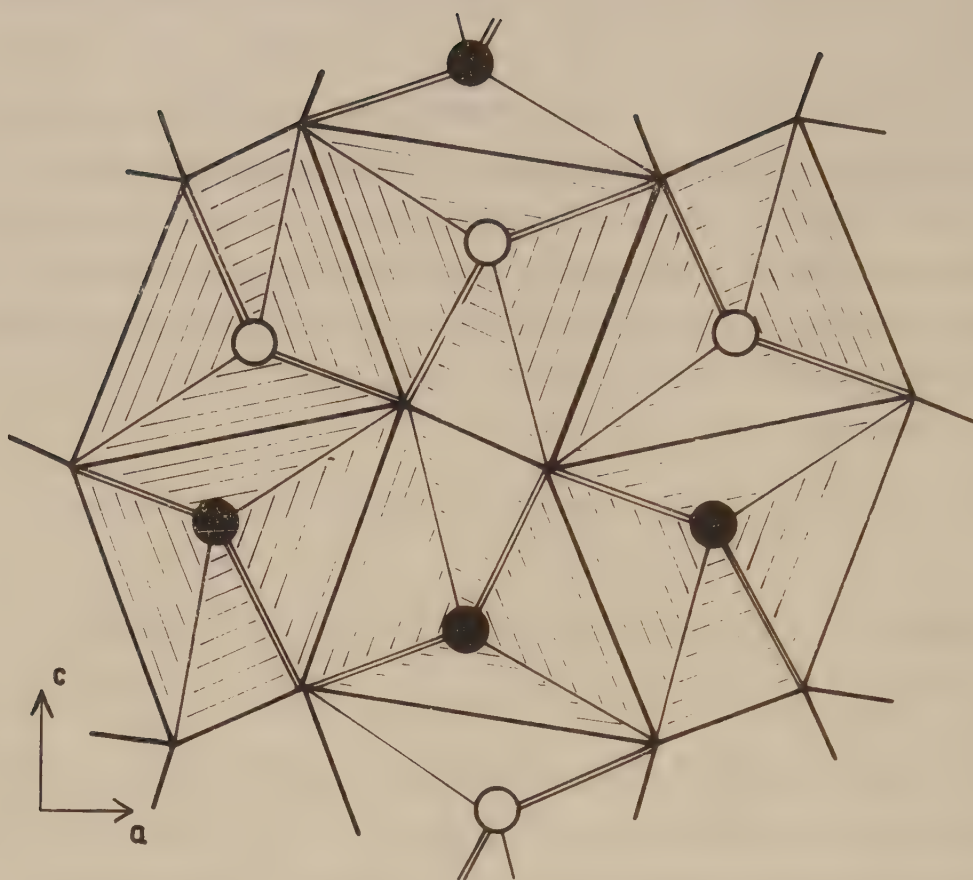


Figure 93

Disposition des octaèdres (MoCo_6) dans CoMoP
 projection sur le plan (010)

VI - ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ ($0,1 \leq x \leq 1$)
PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER

La solution solide $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ ($0,1 \leq x \leq 1$) a été étudiée au-dessus de la température d'ordre par spectrométrie Mössbauer.

Le phosphure Fe_2P a fait l'objet de plusieurs études par spectrométrie Mössbauer (81) (141) (142). Le spectre Mössbauer de Fe_2P présente un doublet fortement dissymétrique qui résulte de la superposition de quatre pics : deux pics dûs au fer en site pyramidal séparés par $\approx 0,55$ mm/s et deux autres pics dûs au fer en site tétraédrique, séparés par 0,15 mm/s.

Le spectre Mössbauer de Fe_2P est peu différent de celui de $\text{Fe}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}$ présenté sur la figure 94.

Les valeurs des déplacements isomériques et des couplages quadripolaires pour Fe_2P , $\text{Fe}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}$, $\text{Fe}_{1,4}\text{Mo}_{0,6}\text{P}$ et FeMoP sont données dans le tableau III-11.

TABLEAU III-11

Phases	Déplacements isomériques		Couplages quadripolaires	
	Is (Tr)	Is (Py)	Δ Tr mm/s	Δ Py
Fe_2P	0,15	0,57	0,1	0,4
$\text{Fe}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}$	0,213(4)	0,554(3)	0,270(8)	0,66(6)
$\text{Fe}_{1,4}\text{Mo}_{0,6}\text{P}$	0,233(4)	0,580(5)	0,308(8)	0,67(1)
FeMoP	0,255(8)		0,23 (2)	

Lors de la substitution du fer par le molybdène dans la solution solide orthorhombique $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ avec $0,1 \leq x \leq 1$, il y a disparition progressive des pics dûs au fer en site pyramidal (figure 94) ;

le spectre Mössbauer de FeMoP ne présente plus que le doublet caractéristique du fer en site tétraédrique.

Dans FeMoP , le molybdène occupe donc les sites pyramidaux de la structure type Co_2P , en accord avec les études structurales précédentes.

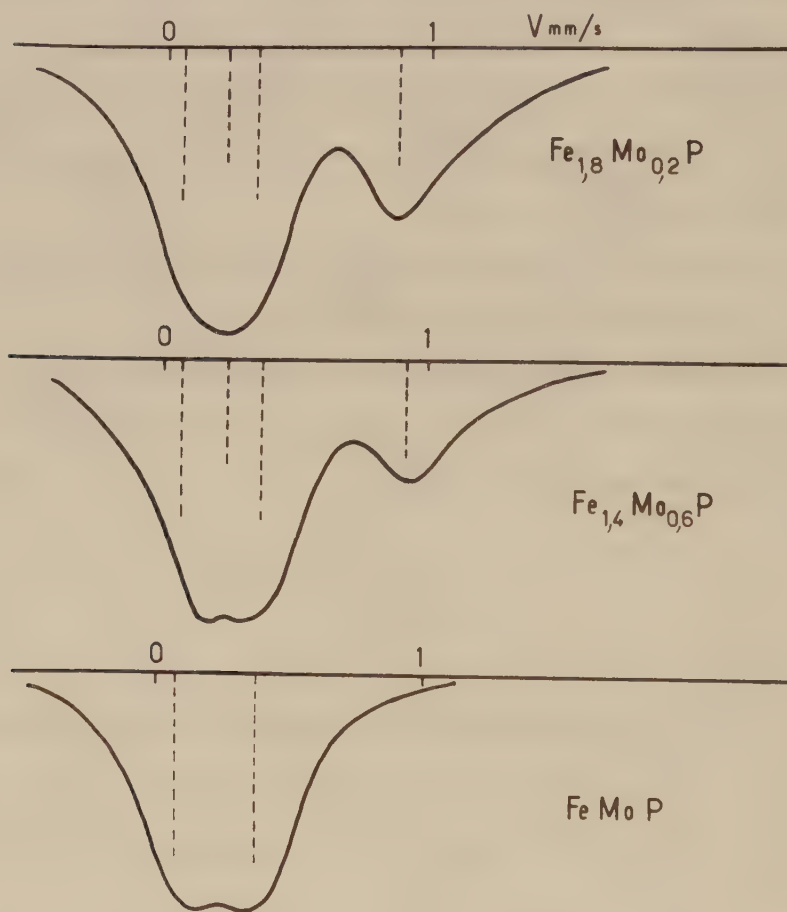


Figure 94

Spectres Mössbauer des phases $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ pour $x = 0, 2$, $0, 6$ et 1

VII - PROPRIETES MAGNETIQUES

7.1 Etude magnétique des phases $M_{2-x}Mo_xP$

7.1.1 M = Co, Ni

Les phases équiatomiques CoMoP et NiMoP présentent un paramagnétisme qui varie légèrement avec la température (figure 95) ; les valeurs de χ_g sont de $0,63$ et $0,5 \times 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S., à $293^\circ K$ respectivement ; ces valeurs sont inférieures à celles de Co_2P ($3,54 \times 10^{-6}$) et Ni_2P ($0,7 \times 10^{-6}$).

Cette diminution des valeurs de χ_g est en accord avec nos résultats structuraux : dans CoMoP, les interactions cobalt-cobalt diminuent au détriment des interactions cobalt-molybdène (motifs $MoCo_6$), dans NiMoP toutes les interactions métal-métal se renforcent.

Le molybdène engagé dans les liaisons métal-métal ne semble jouer aucun rôle magnétique important dans ces phases. Nous attribuerons le paramagnétisme de type Curie-Weiss des phases C23 ou C22 lorsqu'il existera, à l'élément 3d :

- dans les solutions solides C22, la valeur du moment magnétique par atome de métal 3d doit diminuer lorsque l'on s'enrichit en molybdène ;
- dans les solutions solides C23, la valeur de ce moment dépendra du nombre de motifs octaédriques présents dans la structure, ces motifs y apparaissant progressivement lors de la substitution de l'élément 3d par le molybdène.

7.1.2 M = Fe

Fe_2P est ferromagnétique avec une température de Curie qui varie selon les auteurs de $265^\circ K$ à $214^\circ K$ (81) (142) (143). Le moment paramagnétique annoncé par M. C. CADEVILLE est de $2,83 \mu B$ /atome de fer ($\theta_p \approx 440^\circ K$) (142).

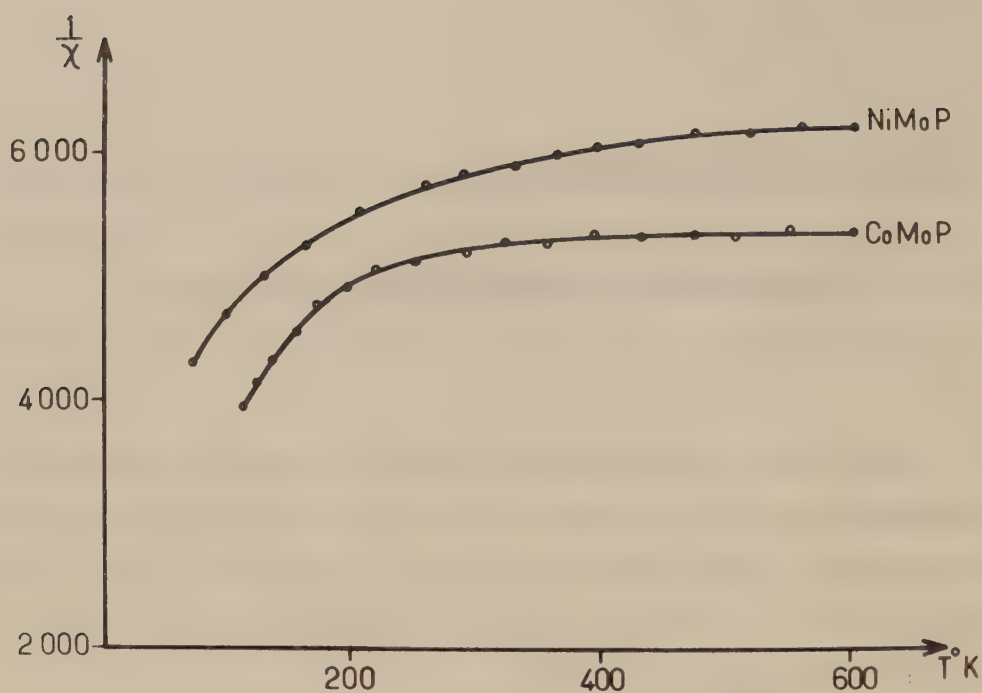


Figure 95

Courbes $1/\chi = f(T)$ de NiMoP et CoMoP.

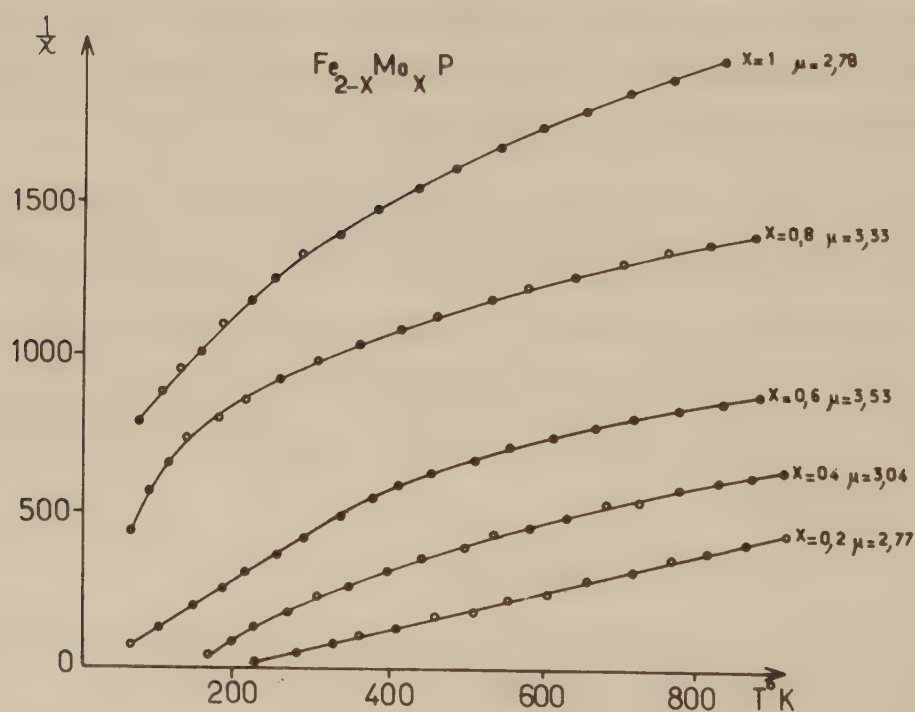


Figure 96

Courbes $1/\chi = f(T)$ dans la solution solide $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

Les courbes $1/\chi = f(T)$ de la solution solide C23 ne suivent jamais parfaitement la loi de Curie-Weiss (figure 96) ; entre 400 et 800° K, on a cependant déterminé les valeurs des moments effectifs par atome de fer. Ainsi, pour FeMoP, le moment magnétique est de 2,78 μB , valeur voisine de celle de Fe_2P .

7.1.3 M = Mn

Mn_2P est antiferromagnétique avec $T_N = 103^\circ \text{K}$ (144) ; son moment paramagnétique par atome de manganèse est de 3,04 μB .

Lors de la substitution du manganèse par le molybdène dans la solution solide hexagonale $0 \leq x \leq 0,2$, le moment reste voisin de 3,04 μB ; par contre, lors de la substitution dans la solution solide orthorhombique $0,4 \leq x \leq 0,8$, le moment paramagnétique passe par une valeur maximale. Le composé limite $\text{Mn}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$ donne un moment de 3,07 μB /atome de Mn, valeur très voisine de celle de Mn_2P (figure 97).

7.1.4 M = Cr

Les phases $\text{Cr}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}$ (orthorhombique type Cr_2P) et $\text{Cr}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{P}$ (orthorhombique C23) montrent un paramagnétisme qui varie peu avec la température.

Les valeurs de χ_g , à 293° K, sont respectivement de 4,22 et 4,08 $\times 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S.

7.2 Etude magnétique des phases $\text{M}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$

7.2.1 M = Co, Ni

Les composés limites $\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$ (orthorhombique C23) et $\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$ (hexagonal C22) ont un comportement magnétique identique à celui de CoMoP et de NiMoP : les valeurs de χ_g , à 293° K sont de 2,43 $\times 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. pour $\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$ et 0,43 $\times 10^{-6}$

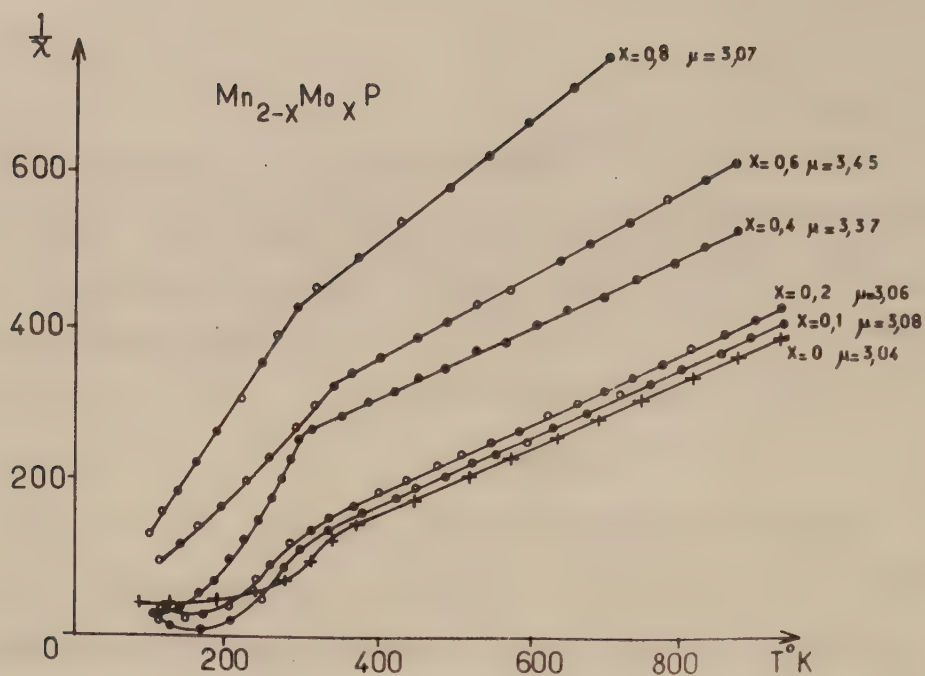


Figure 97

Courbes $1/\chi = f(T)$ de $\text{Mn}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$ pour diverses valeurs de x

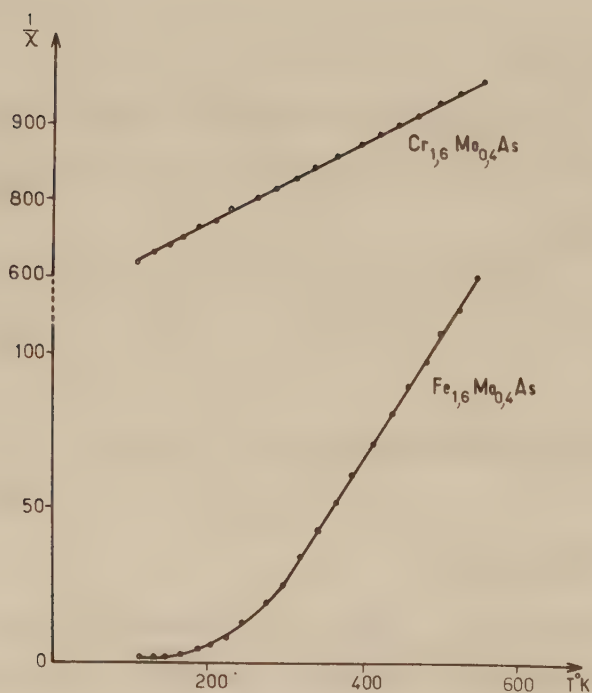


Figure 98

Courbes $1/\chi = f(T)$ de $\text{Cr}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{As}$ et de $\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{As}$

pour $\text{Ni}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{As}$.

La solution solide $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$, de symétrie hexagonale pour $0,2 < x < 0,45$, n'a pu être étudiée par suite de la présence d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons, même en les préparant déficitaires en cobalt.

7.2.2 $\text{M} = \text{Cr}$

La phase $\text{Cr}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$ (hexagonale C22) présente, entre 100 et 550° K, un paramagnétisme de type Curie-Weiss avec $\chi = \frac{0,8}{T + 250}$ (figure 98) ; le moment effectif de 1,97 μB /atome de Cr, est inférieur à celui 3,5 μB /atome de Cr trouvé dans Cr_2As (quadratique C38), composé antiferromagnétique avec $T_N = 393^\circ \text{K}$ (145).

7.2.3 $\text{M} = \text{Fe}$

La phase $\text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$ montre, au-dessus de 280° K, un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss : $\chi = \frac{2,65}{T - 226}$ (figure 98) ; le moment effectif par atome de fer est de 3,64 μB , valeur inférieure à celle (4,66 μB) trouvée dans Fe_2As quadratique (composé antiferromagnétique avec $T_N = 353^\circ \text{K}$) (146).

En-dessous de $T_C = 144^\circ \text{K}$ (valeur déterminée par spectro-métrie Mössbauer) (147), $\text{Fe}_{1,6}\text{Mo}_{0,4}\text{As}$ est ferromagnétique.

CONCLUSION

Les études structurales de NiMoP et de CoMoP d'une part, et la spectrométrie Mössbauer sur FeMoP d'autre part, ont montré que l'élément 3d occupe les sites tétraédriques et le molybdène les sites pyramidaux des structures type Fe_2P et Co_2P dérivées de Ni_2In . Ces résultats sont en accord avec les conclusions de R. FRUCHART et Al (130) sur l'ordre d'occupation des sites tétraédriques et pyramidaux par les éléments M et M' dans les phases $\text{MM}'\text{X}$ ($\text{M} = 3\text{d}$; $\text{M}' = 3\text{d}, 4\text{d}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Al}$), qui est fonction des deux facteurs :

- dimensionnel : l'élément le plus volumineux va dans le site le plus grand, donc pyramidal ;
- électronique : c'est l'élément le plus électropositif qui occupe le site pyramidal.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les arséniures et phosphures ternaires de molybdène ou de tungstène de basse valence, que nous avons isolés, peuvent être classés en trois familles suivant la nature des sites occupés par le molybdène ou le tungstène :

- sites prismatiques : composés $MMeP_2$ ($M = Ni, Co$;
 $Me = Mo, W$)
- sites octaédriques : solutions solides de type MnP :
 $M_{1-x}Me_xX$ ($M = 3d$; $Me = Mo, W$;
 $X = As, P$), et binaires "MoAs" et WP
 - composés $NiMo_2As_3$ et NiW_2P_3
- sites pyramidaux : solutions solides $M_{2-x}Me_xX$ ($M = 3d$;
 $Me = Mo, W$; $X = As, P$) et composés
 équiatomiques $NiMoP$, $CoMoP$.

PHOSPHURES TERNAIRES $MMeP_2$ ($M = Ni, Co ; Me = Mo, W$)

Sites prismatiques du molybdène ou du tungstène

Ces composés isostructuraux présentent une structure particulièrement originale dans la chimie des phosphures : l'empilement de phosphore y est de type AAB_B ; le molybdène ou le tungstène et l'élément 3d occupent respectivement les sites prismatiques et octaédriques de phosphore.

La succession des prismes (MeP_6) et des octaèdres (MP_6) à faces communes conduit à des chaînes linéaires infinies, telle -Mo-Ni-Mo-.

Ces phosphures présentent une conduction de type métallique, alors que les composés MoS_2 , WS_2 et $\alpha-MoTe_2$ sont des semi-conducteurs ; dans ces chalcogénures, le molybdène ou le tungstène occupent également des sites prismatiques avec une configuration formelle d^2 .

En outre, c'est le premier cas d'occupation totale des sites octaédriques dans la structure type $2s-NbS_2$.

ARSENIURES ET PHOSPHURES TERNAIRES

Sites octaédriques du molybdène ou du tungstène

- Solutions solides $M_{1-x}Me_xX$ de type MnP et binaires "MoAs" et WP

Des solutions solides étendues $M_{1-x}Me_xX$, de type MnP, ont été isolées pour des valeurs de x qui varient pratiquement de $x = 0$ à $x = 1$.

L'étude structurale des binaires "MoAs" et WP a mis en évidence des chaînes métal-métal régulières en zigzag Mo-Mo (W-W) créées par la juxtaposition d'octaèdres ($MoAs_6$) ou (WP_6) à arêtes

communes et qui se développent à l'infini suivant la direction $[010]$. Ces chaînes diffèrent de celles presque linéaires que l'on trouve dans les binaires MX (M = 3d ; X = As, P) : ces chaînes sont créées par des octaèdres (MX_6) à faces communes, et se développent suivant la direction $[100]$.

L'étude de la déformation des octaèdres, dans les binaires MX et MeX, de structure type MnP, a permis d'établir le classement le plus rationnel de ceux-ci et de montrer que "MoAs" et WP y apparaissent comme des composés limites.

- Composés $NiMo_2As_3$ et NiW_2P_3

Dans ces deux composés isotypes, de maille monoclinique, l'empilement d'arsenic ou de phosphore est hexagonal déformé de type ABAB : tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel et de molybdène ou de tungstène. La juxtaposition d'octaèdres $MoAs_6$ (ou WP_6) à arêtes communes conduit à la formation de chaînes régulières en zigzag Mo-Mo (W-W) reliées entre elles par des atomes de nickel selon des motifs linéaires Mo-Ni-Mo (W-Ni-W). Ces motifs sont créés par des octaèdres $MoAs_6$ (ou WP_6) et $NiAs_6$ (ou NiP_6) à faces communes.

Les composés $NiMo_2As_3$ et NiW_2P_3 présentent parmi les phases dérivant de NiAs une double originalité : l'occupation ordonnée du nickel et du molybdène ou du tungstène dans chaque plan métallique et la présence de deux types de chaînes : chaînes en zigzag, chaînes à motifs linéaires.

Dans "MoAs" et WP d'une part, et dans $NiMo_2As_3$ et NiW_2P_3 d'autre part, l'occupation des sites octaédriques par le molybdène ou le tungstène conduit donc à des chaînes régulières Mo-Mo (W-W) comparables à celles qui existent dans $\beta-MoTe_2$ et WTe_2 où le molyb-

dène et le tungstène, de configuration formelle d^2 , occupent également des sites octaédriques.

ARSENIURES ET PHOSPHURES TERNAIRES : Solutions solides

$M_{2-x}Me_xX$ ($M = 3d$; $Me = Mo, W$; $X = As, P$) et composés équiatomiques NiMoP et CoMoP

Sites pyramidaux du molybdène ou du tungstène

Les systèmes M_2X-Me_2X comportent essentiellement des composés ou des solutions solides de symétrie hexagonale (H) -type Fe_2P - ou orthorhombique (O) -type Co_2P -, dans lesquels l'élément 3d occupe des sites tétraédriques, et le molybdène ou le tungstène des sites pyramidaux.

Le composé NiMoP (H) présente des liaisons métal-métal : clusters triangulaires Ni_3 et Mo_3 reliés entre eux par des liaisons nickel-molybdène qui créent des motifs prismatiques ($NiMo_6$).

Par contre, CoMoP (O) comporte essentiellement des liaisons molybdène-cobalt formant des octaèdres ($MoCo_6$).

Cette formation de motifs mixtes prismatiques ou octaédriques est nouvelle pour le molybdène, car jusqu'à présent cet élément en site pyramidal et de configuration formelle d^4 , donnait des clusters octaédriques Mo_6 , comme dans $MoCl_2$, Mo_3S_4 et $NiMo_3S_4$.

Dans les arséniures et phosphures ternaires de molybdène ou de tungstène et d'éléments 3d que nous venons de décrire, l'occupation des sites d'arsenic et de phosphore par le molybdène ou le tungstène suit l'évolution classique observée dans les composés

de basse valence de ces éléments :

site prismatique $\rightarrow$ site octaédrique $\rightarrow$ site pyramidal

lorsque cette valence diminue.

Dans toutes ces phases, apparaissent -à côté des liaisons Me-Me (Me = Mo, W) de type désormais classique dans la chimie de ces éléments- de nouveaux types de liaisons mixtes Me-M (M = 3d), soit sous forme de chaînes linéaires continues ou discontinues, soit sous forme de motifs prismatiques ou octaédriques ; ces liaisons entraînent du reste, pour ces phases, une conduction de type métallique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.B. ANSELL et L. KATZ - Acta Cryst. 21, 482 (1966)
- (2) G.B. BRANDT et A.C. SKAPSKI - Acta Chem. Scand. 21, 661 (1967)
- (3) B. MOROSIN et A. NARATH - J. Chem. Phys. 40, 1958 (1964)
- (4) J. GUILLEVIC, J.Y. LE MAROUILLE et D. GRANDJEAN - Acta Cryst. B30, 111 (1974)
- (5) R. CHEVREL, M. SERGENT, J.L. MEURY, DANG TRAN QUAN et Y. COLIN - J. Solid State Chem. 10, 260 (1974)
- (6) B.E. BROWN - Acta Cryst. 20, 268 (1966)
- (7) F. JELLINEK - Nature 192, 1065 (1961)
- (8) R. DE JONGE, T.J.A. POPMA, G.A. WIEGERS et F. JELLINEK - J. Solid State Chem. 2, 188 (1970)

- (9) C. PERRIN, R. CHEVREL et M. SERGENT - C.R. Acad. Sci.
280 C, 949 (1975)
- (10) C. PERRIN, R. CHEVREL et M. SERGENT - C.R. Acad. Sci.
281 C, 23 (1975)
- (11) K. JODDEN, H.G. VON SCHNERING et H. SCHAFFER - Angew.
Chem. Intern. Edit. 14, 8, 570 (1975)
- (12) H. SCHAFFER, H.G. VON SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN,
H. WOHRLE et H. BAUMANN - Z. anorg. allgem. Chem. 353,
281 (1967)
- (13) H. SCHÄFFER et R. SIEPMANN - Z. anorg. allgem. Chem. 357,
273 (1968)
- (14) R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT - Mat. Res. Bull.
9, 1487 (1974)
- (15) H. BOLLER et H. NOWOTNY - Mh. Chem. 96, 852 (1965)
- (16) J.Y. LE MAROUILLE - Thèse 3e cycle, Rennes (1972)
- (17) V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY - Acta Cryst. 10, 303
(1957)
- (18) J.B. FORSYTH et M. WELLS - Acta Cryst. 12, 412 (1959)
- (19) F.H. MOORE - Acta Cryst. 16, 1169 (1963)
- (20) C.T. PREWITT - Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least
Squares Programm, SFLS-5 (1966)
- (21) Y. COLIN - Thèse d'Etat, Rennes (1966)
- (22) G. HAGG - Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 7
(1929)
- (23) K.E. FYLKING - Arkiv. Kemi, Mineral. Geol. IIB (1935)
- (24) S. RUNDQVIST - Acta Chem. Scand. 16, 287 (1962)
- (25) H.F. FRANZEN, C. HAAS et F. JELLINEK - Phys. Rev. B 10,
1248 (1974)
- (26) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 27, 3195 (1973)
- (27) F. JELLINEK - Oster. Chem. Zeit. 311 (1960)

- (28) A. KJEKSHUS et W.B. PEARSON - Progr. Solid State Chem. 1, 83 (1964)
- (29) E. PARTHE et V. SADAGOPAN - Monatsch. 93, 263 (1962)
- (30) P.O. SNELL - Acta Chem. Scand. 21, 1773 (1967)
- (31) W. GUERTLER - Z. Metallkunde 15, 151 (1923)
- (32) E. HEINERTH et W. BILTZ - Z. anorg. allgem. Chem. 198, 168 (1931)
- (33) J.L. ANDRIEUX et G. WEISS - Bull. Soc. Chim. 598 (1948)
- (34) H. BOLLER et H. NOWOTNY - Mh. Chem. 95, 1272 (1964)
- (35) F. HULLIGER - Nature 204, 775 (1964)
- (36) A. BROWN - Nature 206, 502 (1965)
- (37) J.B. TAYLOR, L.D. CALVERT et M.R. HUNT - Can. J. Chem. 43, 3045 (1965)
- (38) P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN - Acta Chem. Scand. 20, 403 (1966)
- (39) S. FURUSETH et A. KJEKSHUS - Acta Cryst. 18, 320 (1965)
- (40) F. GRONVOLD, A. KJEKSHUS et F. RAAUM - Acta Cryst. 14, 930 (1961)
- (41) H. KANDLER et B. REISS - Z. Naturforsch. 21a, 1549 (1966)
- (42) P. JENSEN et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 20, 1309 (1966)
- (43) P. JENSEN, A. KJEKSHUS et T. SKANSEN - Acta Chem. Scand. 20, 1003 (1966)
- (44) F. LAVES - Theory of Alloy Phases, Am. Soc. Metals, Cleveland Ohio (1956)
- (45) L. PAULING - Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, New-York (1960)
- (46) H. HARTMAN et J. ORBAN - Z. anorg. allgem. Chem. 226, 257 (1936)
- (47) J.L. ANDRIEUX et M. CHENE - C.R. Acad. Sci. 209, 672 (1939)

.../...

- (48) J.F. FALLER, W. BILTZ, K. MEISEL et M. ZUMBUSCH -
Z. anorg. allgem. Chem. 248, 216 (1941)
- (49) N. SCHONBERG - Acta Chem. Scand. 8, 226 (1954)
- (50) K. BACHMAYER, H. NOWOTNY et A. KOHL - Monatsch. 86,
39 (1955)
- (51) S. RUNDQVIST et T. LUNDSTROM - Acta Chem. Scand. 17, 37
(1963)
- (52) B. SELLBERG et S. RUNDQVIST - Acta Chem. Scand. 19, 760
(1965)
- (53) S. RUNDQVIST - Acta Chem. Scand. 19, 393 (1965)
- (54) R.D. BLAUGHER, J.K. HULM et P.N. YOCOM - J. Phys. Chem.
Solids 26, 2037 (1965)
- (55) W. JEITSCHKO et P.C. DONOHUE - Acta Cryst. B28, 1893 (1972)
- (56) T. JOHNSON - Acta Chem. Scand. 26, 365 (1972)
- (57) E. DAHL - Acta Chem. Scand. 23, 2677 (1969)
- (58) K. SELTE, A. KJEKSHUS et A.F. ANDRESEN - Acta Chem. Scand.
26, 4057 (1972)
- (59) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 27, 1448 (1973)
- (60) K. SELTE, A. KJEKSHUS, W.E. JAMISON, A.F. ANDRESEN et
J.E. ENGBRETSSEN - Acta Chem. Scand. 25, 1703 (1971)
- (61) B.T.M. WILLIS et H.P. ROOSKBY - Proc. Phys. Soc. London
B67, 290 (1954)
- (62) R.H. WILSON et J.S. KASPER - Acta Cryst. 17, 95 (1964)
- (63) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 23, 2047 (1969)
- (64) R.D. HEYDING et L.D. CALVERT - Can. J. Chem. 35, 449 (1957)
- (65) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 25, 3277 (1971)
- (66) C.J. DE RAUTER et M. VAN DIJCK - Z. Krist. 136, 226 (1976)
- (67) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 26, 1276 (1972)
- (68) E. LARSSON - Arkiv. Kemi 23, n° 32, 335 (1964)

.../...

- (69) K. SCHUBERT - Z. Naturforsch. 12, 310 (1957)
- (70) H. BOLLER et E. PARTHE - Acta Cryst. 16, 1095 (1963)
- (71) S. RUNDQVIST et P.C. NAWAPONG - Acta Chem. Scand. 19, 1006 (1965)
- (72) K. SELTE, A. KJEKSHUS et A.F. ANDRESEN - Acta Chem. Scand. 26, 4188 (1972)
- (73) S. RUNDQVIST - Arkiv. Kemi 20, 67 (1962)
- (74) A.B. DE VRIES et F. JELLINEK - Rev. Chim. Min. 11, 624 (1974)
- (75) N. KAZAMA et H. WATANABE - J. Phys. Soc. Japan 30, 1319 (1971)
- (76) H. BOLLER et A. KALLEL - Solid State Comm. 9, 1699 (1971)
- (77) B.A. SCOTT, G.R. EULENBERGER et R.A. BERNHEIM - J. Chem. Phys. 48, 263 (1968)
- (78) B.F. STEIN et R.H. WALMSLEY - Phys. Rev. 148, 933 (1966)
- (79) E.E. HUBER et D.H. RIDGLEY - Phys. Rev. 135, 1033 (1964)
- (80) J.B. GOODENOUGH - Technical Report n° 145, M.I.T. Lexington (Mass.) (1964)
- (81) A. ROGER - Thèse, Orsay (1970)
- (82) K. SELTE, A. KJEKSHUS et A.F. ANDRESEN - Acta Chem. Scand. 26, 3101 (1972)
- (83) K. SELTE, A. KJEKSHUS et T.A. OFTEDAL - Acta Chem. Scand. A28, 803 (1974)
- (84) K. SELTE et A. KJEKSHUS - Acta Chem. Scand. 26, 1276 (1972)
- (85) R. DE JONGE - Dissertation Groningen (1970)
- (86) J.B. GOODENOUGH et J.A. KAFALAS - Phys. Rev. 157, 389 (1967)
- (87) N. MENYUK, J.A. KAFALAS, K. DWIGHT et J.B. GOODENOUGH - Phys. Rev. 117, 942 (1969)

- (88) E.L. HALL, L.H.SCHWARTZ, G.P. FELCHER et D.H. RIDGLEY - J. Applied Phys. 41, 939 (1970)
- (89) L.H. SCHWARTZ, E.L. HALL et G.P. FELCHER - J. Applied Phys. 42, 1621 (1971)
- (90) H. IDO - J. Phys. Soc. Japan 25, 1543 (1968)
- (91) D.H. RIDGLEY et J.H. GEISMAN - J. Applied Phys. 39, 592 (1968)
- (92) K. SELTE, A. KJEKSHUS et A.F. ANDRESEN - Acta Chem. Scand. A28, 61 (1974)
- (93) H. IDO - J. Phys. Soc. Japan 27, 318 (1969)
- (94) M. SERGENT et Y. COLIN - C.R. Acad. Sci. 267, 1573 (1968)
- (95) J.G. WHITE et H.L. PINCH - Inorg. Chem. 9, 11, 2581 (1970)
- (96) B. VAN LAAR et D.J.W. IJDO - J. Solid State Chem. 3, 4, 590 (1971)
- (97) F. JELLINEK - Acta Cryst. 10, 620 (1957)
- (98) B. ANDRON et E.F. BERTAUT - J. Phys. 27, 619 (1966)
- (99) B. ANDRON, G. BERODIAS, M. CHEVRETON et P. MOLLARD - C.R. Acad. Sci. 263, 621 (1966)
- (100) F.R. GAMBLE - J. Solid State Chem. 9, 358 (1974)
- (101) A. MADHUKAR - Solid State Comm. 16, 383 (1975)
- (102) N. SCHONBERG - Acta Chem. Scand. 8, 213 (1954)
- (103) J.M. VAN DEN BERG et P. COSSEE - Inorg. Chim. Acta 2, 143 (1968)
- (104) A. MEERSCHAUT, M. SPIESSER et J. ROUXEL - C.R. Acad. Sci. 270 C, 45 (1970)
- (105) M. SPIESSER - Thèse, Nantes (1971)
- (106) J.M. VOORHOEVE-VAN DEN BERG et M. ROBBINS - J. Solid State Chem. 1, 134 (1970)
- (107) K. ANZENHOFER, J.M. VAN DEN BERG, P. COSSEE et J.N. HELLE - J. Phys. Chem. Solids 31, 1057 (1970)
- (108) J.M. VOORHOEVE-VAN DEN BERG et R.C. SHERWOOD - J. Phys. Chem. Solids 32, 167 (1971)

- (109) B. VAN LAAR; H.M. RIETVELD et D.J.W. IJDO - J. Solid State Chem. 3, 154 (1971)
- (110) K. ANZENHOFER et J.J. DE BOER - Recueil 90, 56 (1971)
- (111) E. REVOLINSKY, B.E. BROWN, D.J. BEERNSTSEN et C.H. ARMITAGE - J. Less Common Metals 8, 63 (1965)
- (112) B.E. BROWN et D.J. BEERNSTSEN - Acta Cryst. 18, 31 (1965)
- (113) F. KADIJK et F. JELLINEK - J. Less Common Metals 19, 421 (1969)
- (114) J.A. WILSON et A.D. YOFFE - Advances Phys. 18, 193 (1969)
- (115) R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS et F. JELLINEK - J. Solid State Chem. 3, 56 (1971)
- (116) R.M. WHITE et G. LUCOVSKY - Solid State Comm. 11, 1369 (1972)
- (117) E.F. BERTAUT - Bull. Soc. Fran. Mineral. Crist. 79, 276 (1960)
- (118) A.F. ANDRESEN - Acta Chem. Scand. 14, 919 (1960)
- (119) L. HOLLAN - Annales Chimie 1, 437 (1966)
- (120) A. ROGER, J.P. SENATEUR et R. FRUCHART - Annales Chimie 4, 79 (1969)
- (121) A. NYLUND, A. ROGER, J.P. SENATEUR et R. FRUCHART - J. Solid State Chem. 4, 115 (1972)
- (122) J. ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS, A. MICHEL, A. ROUAULT, P. L'HERITIER, A. NYLUND, J.P. SENATEUR et R. FRUCHART - Mat. Res. Bull. 7, 813 (1972)
- (123) J.P. SENATEUR, A. ROUAULT, P. L'HERITIER, A. KRUMBUEGL, R. FRUCHART, D. FRUCHART, P. CONVERT et E. ROUDAUT - Mat. Res. Bull. 8, 229 (1973)
- (124) V. JOHNSON - Mat. Res. Bull. 8, 1067 (1973)
- (125) F. GRANDJEAN et A. GERARD - J. Phys. C1, 35, 45 (1974)

.../...

- (126) A. KRUMBUGEL, J.P. SENATEUR, D. BOURSIER et
R. FRUCHART - C.R. Acad. Sci. 278, 85 (1974)
- (127) A. KRUMBUGEL, A. ROUAULT, J.P. SENATEUR et
R. FRUCHART - Mat. Res. Bull. 9, 477 (1974)
- (128) S. RUNDQVIST et P.C. NAWAPONG - Acta Chem. Scand. 20,
2250 (1966)
- (129) S. RUNDQVIST et P. RANSURIWONG - Acta Chem. Scand. 21,
813 (1967)
- (130) B. DEYRIS, J. ROY-MONTREUIL, A. ROUAULT, A. KRUMBUGEL
J.P. SENATEUR, R. FRUCHART et A. MICHEL - C.R. Acad.
Sci. 278 C, 237 (1974)
- (131) B. DEYRIS, J. ROY-MONTREUIL, A. MICHEL, J.P. SENATEUR,
A. ROUAULT, A. KRUMBUGEL et R. FRUCHART - Mat. Res.
Bull. 10, 603 (1975)
- (132) S. RUNDQVIST et F. JELLINEK - Acta Chem. Scand. 13, 425
(1959)
- (133) H. NOWOTNY - Z. anorg. allgem. Chem. 254, 31 (1947)
- (134) S. RUNDQVIST - Acta Chem. Scand. 14, 1961 (1960)
- (135) M. ELANDER, G. HAGG et A. WESTGREN - Arkiv. Kemi Min
Mineral. Geol. 12B, 1 (1936)
- (136) O. ARSTAD et H. NOWOTNY - Z. Phys. Chem.(B) 38, 461 (1938)
- (137) M. YUZURI - J. Phys. Soc. Japan 15, 11 (1960)
- (138) H. NOWOTNY et F. HALLER - Z. Phys. Chem. 36, 322 (1937)
- (139) P.O. SNELL - Acta Chem. Scand. 22, 1942 (1968)
- (140) S. RUNDQVIST - Acta Chem. Scand. 16, 992 (1962)
- (141) R.E. BAILEY, et J.F. DUNCAN - Inorg. Chem. 6, 1444 (1966)
- (142) M.C. CADEVILLE - Thèse, Strasbourg (1965)
- (143) R. WAPPLING, L. HAGGSTROM, T. ERICSSON,
S. DEVANARAYANAN, E. KARLSSON, B. CARLSSON et
S. RUNDQVIST - J. Solid State Chem. 13, 258 (1975)

- (144) M. YESSIK - Phil. Mag. 17, 623 (1968)
- (145) Y. YAMAGUCHI, H. WATANABE, H. YAMAUCHI et
S. TOMIYOSHI - J. Phys. Soc. Japan 32, 958 (1972)
- (146) A.E. AUSTIN, E. ADELSON et W.H. CLOUD - J. Applied Phys.
33, 1356 (1962)
- (147) J.P. SENATEUR et R. FRUCHART - Communication personnelle.

Ce travail a fait actuellement l'objet des publications suivantes :

- Sur des arséniures ternaires de molybdène et d'éléments de la première série de transition
par R. GUERIN, M. SERGENT et J. PRIGENT
C.R. Acad. Sci. 274 C, 1278 (1972)
- Synthèse et étude structurale d'un nouvel arséniure ternaire de nickel et de molybdène $\text{Ni}_x\text{Mo}_2\text{As}_3$
par R. GUERIN, M. POTEL et M. SERGENT
C.R. Acad. Sci. 279 C, 517 (1974)
- Nouveau type structural dérivant de NiAs : les composés ternaires de molybdène ou de tungstène NiMo_2As_3 et NiW_2P_3
par R. GUERIN, M. POTEL et M. SERGENT
Revue de Chimie Minérale 12, 335 (1975)
- Synthèse et étude radiocristallographique des systèmes MP-MoP et MP-WP (M = 3d)
par R. GUERIN et M. SERGENT
C.R. Acad. Sci. 281 C, 777 (1975)
- Etude des chaînes métal-métal dans la structure type MnP : les arséniure et phosphure "MoAs" et WP et leurs solutions solides avec les composés MX. (M = 3d, X = As, P)
par R. GUERIN, M. SERGENT et J. PRIGENT
Mat. Res. Bull. 10, 957 (1975)
- Nouveau phosphure ternaire NiMoP_2 , à chaîne linéaire infinie -Mo-Ni-Mo-, et composés isotypes : NiWP_2 , CoMoP_2 et CoWP_2
par R. GUERIN et M. SERGENT
J. Solid State Chem. (sous presse) Aout 1976.

A N N E X E S

Première partie A-1 à A-6

Deuxième partie B-1 à B-22

Troisième partie C-1 à C-9

TABLEAU A-1

Rayons métalliques de Goldschmidt en coordinence 12 (chiffre supérieur) et 8 (chiffre inférieur). Valeurs données par F. Laves (44).

Sc 1.60	Ti 1.45	V 1.36	Cr 1.28	Mn 1.31	Fe 1.27	Co 1.26	Ni 1.24
1.57	1.42	1.33	1.25	1.28	1.24	1.23	1.22
Y 1.81	Zr 1.60	Nb 1.47	Mo 1.40	Te 1.36	Ru 1.32	Rh 1.34	Pd 1.37
1.77	1.57	1.44	1.37	1.33	1.29	1.31	1.34
La 1.87	Hf 1.58	Ta 1.46	W 1.41	Re 1.37	Os 1.34	Ir 1.35	Pt 1.38
1.83	1.55	1.43	1.38	1.34	1.31	1.32	1.35
	Ce 1.83	Pr 1.82	Nd 1.82	Pm -	Sm -	Eu 2.02	Gd 1.79
	1.79	1.78	1.78	-	-	1.98	1.75
	Tb 1.77	Dy 1.77	Ho 1.76	Er 1.75	Tm 1.74	Yb 1.93	Lu 1.74
	1.73	1.73	1.72	1.71	1.71	1.89	1.71
	Th 1.80	Pa 1.63	U 1.54	Np 1.50			
	1.76	1.60	1.51	1.47			

TABLEAU A-2

Rayons covalents tétraédriques de L. Pauling (45)

B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66
	Si 1.17	P 1.10	S 1.04
	Ge 1.22	As 1.18	Se 1.14

TABLEAU A-3

Diagramme de diffraction X de $\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,95}\text{As}$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0
1 0 1	4,374	4,373	5
0 0 2	3,209	3,206	2
0 1 1	2,980	2,978	45
1 0 2	2,826	2,825	40
1 1 1	2,668	2,666	65
2 1 0	2,235	2,234	30
2 0 2	2,183	2,186	55
1 1 2	2,162	2,163	75
2 1 1	2,111	2,110	100
1 0 3	2,010	2,013	40
3 0 1	1,903	1,903	40
2 1 2	1,832	1,833	5
0 1 3	1,802	1,804	40
2 0 3	1,736	1,739	10
1 1 3	1,726	1,727	5
0 2 0	1,682	1,682	35
3 1 1	1,657	1,656	8

TABLEAU A-4

Diagrammes de diffraction X de Mo_5As_4 et $\text{W}_5\text{As}_{2,5}\text{P}_{1,5}$

Mo_5As_4			$\text{W}_5\text{As}_{2,5}\text{P}_{1,5}$			
I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0
30	6,820	6,788	1 1 0	6,737	6,713	70
12	4,822	4,800	0 2 0	4,760	4,747	12
14	3,401	3,394	2 2 0	-	3,357	-
-	-	3,104	0 1 1	3,079	3,081	7
5	3,038	3,036	1 3 0	3,002	3,002	35
80	2,607	2,606	1 2 1	2,582	2,585	75
2	2,404	2,400	0 4 0	-	2,375	-
100	2,292	2,291	0 3 1	2,270	2,270	100
65	2,270	2,263	3 3 0	2,241	2,238	45
90	2,146	2,147	2 4 0	2,124	2,123	60
40	2,067	2,067	2 3 1	2,048	2,048	35
60	1,897	1,899	1 4 1	1,881	1,880	30
30	1,884	1,883	1 5 0	1,864	1,862	20
30	1,642	1,646	3 5 0	1,626	1,628	20
		1,640	0 0 2		1,629	
		1,600	0 6 0		1,582	
2	1,594	1,594	1 1 2	1,580	1,583	10
15	1,566	1,566	2 5 1	1,550	1,550	10
25	1,517	1,518	2 6 0	1,501	1,501	17

TABLEAU A-5

Diagramme de diffraction X de MoP

h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I/I _o
0 0 1	3,200	3,191	35
1 0 0	2,793	2,791	70
1 0 1	2,102	2,101	100
1 1 0	1,610	1,611	45
0 0 2	1,596	1,595	20
1 1 1	1,438	1,438	15
2 0 0	1,395	1,395	25
1 0 2	1,385	1,385	50
2 0 1	1,278	1,279	60

TABLEAU A-6

Diagramme de diffraction X de WP

h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I/I _o
1 0 1	4.215	4.215	20
0 0 2	3.111	3.110	20
0 1 1	2.879	2.880	100
1 0 2	2.735	2.734	5
2 0 1	2.607	2.602	1
1 1 1	2.578	2.573	2
2 1 0	2.151	2.149	7
2 0 2	2.105	2.107	50
1 1 2	2.092	2.092	90
2 1 1	2.032	2.031	100
1 0 3	1.949	1.950	60
3 0 1	1.824	1.826	15
0 1 3	1.747	1.748	15
0 2 0	1.623	1.624	20
3 1 1	1.593	1.592	2

TABLEAU B-1

Solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	VA^3	a/b	c/b	d_{obs}	d_{cal}
$x = 0$	5.433	3.377	6.027	110.57	1.609	1.785	7.74	7.86
$x = 0.1$	5.494	3.383	6.091	113.21	1.624	1.800	7.75	7.91
$x = 0.2$	5.572	3.380	6.141	115.65	1.649	1.817	7.80	7.97
$x = 0.33$	5.654	3.383	6.216	118.97	1.670	1.836	7.89	8.04
$x = 0.4$	5.683	3.375	6.244	119.76	1.684	1.850	7.92	8.15
$x = 0.5$	5.764	3.380	6.291	122.56	1.705	1.861	8.03	8.18
$x = 0.6$	5.821	3.373	6.319	124.07	1.726	1.873	8.12	8.29
$x = 0.65$	5.853	3.373	6.332	125.01	1.735	1.877	8.18	8.33
$x = 0.66$	5.854	3.370	6.332	124.92	1.737	1.879	8.20	8.37
$x = 0.675$	5.855	3.370	6.340	125.10	1.737	1.880	8.20	8.37
$x = 0.685$	5.855	3.372	6.348	125.33	1.736	1.882	8.20	8.37
$x = 0.7$	5.865	3.369	6.345	125.37	1.741	1.883	8.21	8.41
$x = 0.75$	5.906	3.373	6.360	126.70	1.751	1.885	8.26	8.43
$x = 0.8$	5.927	3.370	6.372	127.27	1.759	1.891	8.33	8.50
$x = 0.85$	5.944	3.370	6.386	127.92	1.764	1.895	8.37	8.56
$x = 0.9$	5.960	3.366	6.400	128.39	1.771	1.901	8.43	8.63
$x = 0.925$	5.972	3.364	6.406	128.70	1.775	1.904	8.51	8.66
$x = 0.95$	5.979	3.363	6.412	128.93	1.778	1.907	8.55	8.70

TABLEAU B-2

Solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{As}$

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	a/b	c/b
$x = 0$	5.654	3.473	6.219	122.12	1.628	1.791
$x = 0.1$	5.689	3.432	6.244	121.91	1.658	1.819
$x = 0.2$	5.727	3.405	6.270	122.27	1.682	1.841
$x = 0.3$	5.764	3.394	6.295	123.15	1.698	1.855
$x = 0.4$	5.805	3.387	6.313	124.12	1.714	1.864
$x = 0.5$	5.843	3.381	6.332	125.09	1.728	1.873
$x = 0.6$	5.870	3.373	6.351	125.75	1.740	1.883
$x = 0.66$	5.894	3.370	6.366	126.45	1.749	1.889
$x = 0.725$	5.920	3.364	6.378	127.02	1.760	1.896
$x = 0.75$	5.921	3.363	6.372	126.88	1.761	1.895
$x = 0.775$	5.919	3.364	6.382	127.08	1.760	1.897
$x = 0.8$	5.930	3.364	6.378	127.23	1.763	1.896
$x = 0.825$	5.940	3.363	6.385	127.55	1.766	1.899
$x = 0.85$	5.950	3.363	6.395	127.96	1.769	1.902
$x = 0.9$	5.970	3.363	6.417	128.84	1.775	1.908

TABLEAU B-3

Solution solide $V_{1-x}^{Mo}As_x$

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	a/b	c/b
$x = 0$	5.842	3.355	6.288	123.24	1.741	1.874
$x = 0.05$	5.846	3.364	6.291	123.72	1.738	1.870
$x = 0.1$	5.854	3.363	6.308	124.19	1.740	1.876
$x = 0.15$	5.856	3.371	6.318	124.72	1.737	1.874
$x = 0.2$	5.857	3.369	6.326	124.82	1.738	1.878
$x = 0.25$	5.858	3.373	6.339	125.25	1.737	1.879
$x = 0.3$	5.869	3.373	6.345	125.61	1.740	1.881
$x = 0.4$	5.879	3.375	6.354	126.07	1.742	1.883
$x = 0.5$	5.892	3.374	6.361	126.45	1.746	1.885
$x = 0.55$	5.907	3.373	6.367	126.86	1.751	1.888
$x = 0.6$	5.920	3.375	6.373	127.33	1.754	1.889
$x = 0.66$	5.936	3.373	6.374	127.62	1.760	1.890
$x = 0.7$	5.942	3.372	6.372	127.67	1.762	1.890
$x = 0.725$	5.953	3.372	6.378	128.03	1.765	1.892
$x = 0.75$	5.955	3.370	6.379	128.02	1.767	1.893
$x = 0.8$	5.960	3.372	6.392	128.48	1.768	1.896
$x = 0.85$	5.960	3.365	6.392	128.19	1.771	1.900
$x = 0.9$	5.966	3.363	6.393	128.17	1.774	1.901

TABLEAU B-4

Système MnAs-MoAs

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a/b	c/b
0	3.721		5.700	68.35		
0.02	7.297		5.713	266.37		
0.05	7.255		5.710	260.27		
0.10	7.255		5.708	260.18		
0.4	5.864	3.476	6.382	130.09	1.687	1.836
0.45	5.871	3.466	6.384	129.91	1.694	1.842
0.55	5.900	3.442	6.387	129.70	1.714	1.855
0.65	5.936	3.413	6.396	129.58	1.739	1.874
0.7	5.948	3.400	6.400	129.42	1.749	1.882
0.75	5.962	3.393	6.396	129.38	1.757	1.885
0.80	5.971	3.384	6.402	129.36	1.764	1.892
0.9	5.984	3.371	6.406	129.22	1.775	1.900

TABLEAU B-5

Système TiAs-MoAs

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a/b	c/b
0	3.636		12.062	138.10		
0.05(NiAs)	3.631		6.141	70.38		
0.075	3.623		6.163	70.05		
0.1	3.608		6.20	69.89		
0.66(MnP)	5.990	3.396	6.426	130.72	1.764	1.892
0.7	5.984	3.396	6.420	130.46	1.762	1.890
0.725	5.982	3.396	6.420	130.42	1.762	1.890
0.75	5.984	3.392	6.422	130.35	1.764	1.893
0.8	5.988	3.387	6.427	130.35	1.768	1.897
0.85	5.991	3.380	6.425	130.10	1.772	1.900
0.9	5.997	3.373	6.421	129.88	1.778	1.904

TABLEAU B-6

Système CoAs-"MoAs"

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)	a/b	c/b
0	5.306	3.460	5.888	108.10	1.533	1.702
0.05	5.317	3.471	5.918	109.22	1.532	1.705
0.1	5.328	3.480	5.951	110.34	1.531	1.710
0.15	5.353	3.484	5.956	111.08	1.536	1.710
0.2	5.401	3.471	5.990	112.29	1.556	1.726
0.75	5.866	3.374	6.370	126.07	1.738	1.888
0.8	5.862	3.373	6.368	125.91	1.738	1.888
0.85	5.900	3.368	6.375	126.68	1.752	1.893
0.9	5.929	3.363	6.380	127.17	1.764	1.898
0.95	5.962	3.362	6.390	128.08	1.773	1.902

TABLEAU B-7

Système GrP - MnP

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a/b	c/b
0.05(MnP)	5.372	3.114	6.019	100.69	1.725	1.933
0.1	5.390	3.124	6.034	101.60	1.725	1.933
0.2	5.420	3.134	6.052	102.80	1.729	1.931
0.3	5.473	3.156	6.091	105.21	1.734	1.930
0.33	5.501	3.166	6.102	106.22	1.737	1.927
0.85(WC)	3.211	3.175		28.35		
0.9	3.213	3.180		28.43		
0.95	3.220	3.184		28.59		
1	3.223	3.190		28.80		

TABLEAU B-8

Système MnP-MoP

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a/b	c/b
0(MnP)	5.240	3.165	5.910	98.00	1.655	1.865
0.1	5.305	3.174	5.968	100.50	1.671	1.880
0.2	5.380	3.186	6.040	103.53	1.689	1.896
0.3	5.388	3.189	6.076	104.30	1.690	1.905
0.33	5.390	3.190	6.080	104.54	1.690	1.906
0.85(WC)	3.210		3.185	28.42		
0.95	3.221		3.187	28.63		
1	3.223		3.191	28.71		

TABLEAU B-9

Système VP-MoP

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0(NiAs)	3.180		6.220	54.47
0.1	3.176		6.242	54.53
0.2	3.170		6.280	54.65
0.25	3.173		6.293	54.87
0.3	3.175		6.330	55.25
0.9(MnP)	3.211		3.185	28.44
0.95	3.217		3.187	28.56
1	3.223		3.191	28.71

TABLEAU B-10

Système TiP-MoP

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0(TiP)	3.499	11.700	124.05
0.5 (NiAs)	3.241	6.421	58.41
0.66	3.230	6.415	57.96
0.9 (Wc)	3.224	3.192	28.73
1	3.223	3.191	28.71

TABLEAU B-11

Diagramme de diffraction X de $\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$

$a = 3.241 \text{ \AA}$; $c = 6.421 \text{ \AA}$;

(hexagonal type NiAs)

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0
0 0 2	3.211	3.210	15
1 0 0	2.809	2.807	70
1 0 1	2.575	2.572	20
1 0 2	2.113	2.113	100
1 0 3	1.703	1.702	5
1 1 0	1.621	1.620	25
0 0 4	1.605	1.605	10
1 1 2	1.447	1.447	8

TABLEAU B-12

Solution solide $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a/b	c/b
0	5.359	3.113	6.014	100.35	1.721	1.931
0,1	5.401	3.129	6.040	102.06	1.726	1.931
0,15	5.414	3.143	6.045	102.86	1.722	1.923
0,2	5.437	3.152	6.060	103.85	1.725	1.922
0,25	5.465	3.164	6.075	105.04	1.727	1.920
0,3	5.480	3.171	6.094	105.90	1.728	1.922
0,4	5.514	3.186	6.117	107.48	1.730	1.920
0,5	5.571	3.206	6.148	109.80	1.738	1.918
0,55	5.595	3.214	6.150	110.59	1.741	1.913
0,575	5.595	3.214	6.155	110.68	1.741	1.915
0,6	5.595	3.217	6.156	110.81	1.739	1.914
0,65	5.602	3.222	6.162	111.21	1.739	1.913
0,7	5.622	3.225	6.176	111.98	1.743	1.915
0,75	5.661	3.233	6.191	113.31	1.751	1.915
0,8	5.669	3.236	6.197	113.68	1.752	1.915
0,9	5.700	3.242	6.209	114.71	1.758	1.915
1	5.730	3.249	6.221	115.83	1.763	1.914

TABLEAU B-13

Solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{P}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)	a/b	c/b
0	5.240	3.165	5.910	98.00	1.655	1.865
0.1	5.300	3.180	5.965	100.53	1.666	1.876
0.2	5.382	3.197	6.019	103.58	1.684	1.883
0.3	5.437	3.212	6.058	105.78	1.693	1.886
0.4	5.490	3.213	6.090	107.77	1.703	1.889
0.45	5.518	3.228	6.115	108.90	1.710	1.895
0.5	5.545	3.232	6.133	109.90	1.716	1.898
0.525	5.554	3.235	6.141	110.35	1.717	1.898
0.55	5.566	3.237	6.141	110.64	1.720	1.897
0.6	5.584	3.239	6.148	111.21	1.724	1.898
0.65	5.608	3.245	6.165	112.19	1.728	1.900
0.7	5.629	3.244	6.174	112.74	1.735	1.903
0.8	5.670	3.248	6.196	114.12	1.746	1.907
0.9	5.711	3.248	6.211	115.22	1.758	1.912
1	5.730	3.249	6.221	115.83	1.763	1.914

TABLEAU B-15

Système VP-WP

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)	a/b	c/b
0.4	5.610	3.238	6.187	112.39	1.732	1.911
0.5	5.632	3.247	6.193	113.24	1.735	1.907
0.6	5.641	3.246	6.200	113.53	1.738	1.910
0.66	5.642	3.248	6.195	113.52	1.737	1.907
0.7	5.662	3.252	6.211	114.35	1.741	1.910
0.75	5.673	3.252	6.211	114.59	1.744	1.910
0.8	5.680	3.252	6.214	114.78	1.746	1.911
0.9	5.717	3.250	6.215	115.49	1.759	1.912
1	5.730	3.249	6.221	115.83	1.763	1.914

TABLEAU B-16

Système TiP-WP

x	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)	a/b	c/b
0(TiP)	3.499	11.700	124.05		
0.6(NbAs)	3.241	11.03	115.86		
0.72(Wc)	3.228	3.228	29.13		
0.85	5.720	3.254	6.210	115.59	1.758 1.908
0.9(MnP)	5.725	3.252	6.213	115.67	1.760 1.911
1	5.730	3.249	6.221	115.83	1.764 1.915

TABLEAU B-17

Diagramme de diffraction X de $\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6}\text{P}$

$a = 3.241 \text{ \AA}$; $c = 11.03 \text{ \AA}$

Quadratique type NbAs

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
1 0 1	3.115	3.110	80
0 0 4	2.763	2.758	35
1 0 3	2.433	2.431	60
1 1 2	2.117	2.116	100
1 0 5	1.824	1.824	35
2 0 0	1.621	1.621	25
2 1 1 } 1 1 6 }	1.436	1.437 1.434	25
1 0 7	1.418	1.417	20
2 0 4	1.397	1.397	20
0 0 8	1.379	1.379	8
2 1 3	1.348	1.348	20

TABLEAU B-18

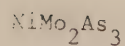
Calcul de Δd

La valeur de Δd, exprimée en fonction des paramètres a, b, c de la maille et des positions atomiques x et z de l'arsenic ou du phosphore dans la structure type MnP est :

$$\Delta d = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_3 - x_4|} = \sqrt{\frac{(\frac{b}{2})^2 + |(2x-1)a|^2 + |(2z-1)c|^2}{(\frac{b}{2})^2 + |(2x)a|^2 + |(2z-1)c|^2}}$$

TABLEAU B-19 et B-20

Diagrammes de diffraction X



h k l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I ₀
2 0 0	6,307	6,301	10	2 0 0	6,060	6,055	40
2 0 $\bar{2}$	4,040	4,039	5	2 0 $\bar{2}$	3,934	3,934	25
2 0 2	3,153	3,156	15	2 0 2	3,028	3,028	40
4 0 0		3,150		4 0 0		3,027	
1 1 $\bar{1}$	3,089	3,087	2	1 1 $\bar{1}$	2,997	2,996	10
1 1 1	2,954	2,954	30	1 1 1	2,858	2,857	100
4 0 $\bar{2}$	2,921	2,919	2	4 0 $\bar{2}$	2,840	2,837	40
2 0 $\bar{3}$	2,875	2,873	3	0 0 3	2,730	2,732	2
0 0 3	2,826	2,826	25	4 0 1	2,618	2,615	2
4 0 1	2,728	2,730	35	1 1 $\bar{2}$	2,578	2,578	5
1 1 $\bar{2}$	2,654	2,657	45	3 1 $\bar{1}$	2,544	2,541	15
3 1 $\bar{1}$	2,617	2,622	50	3 1 $\bar{2}$	2,338	2,339	2
3 1 0		2,616		3 1 1	2,307	2,305	20
1 1 2	2,488	2,491	2	4 0 2	2,166	2,166	15
3 1 $\bar{2}$	2,408	2,406	25	1 1 $\bar{3}$	2,135	2,135	5
3 1 1	2,392	2,392	20	2 0 $\bar{4}$	2,125	2,127	35
2 0 3	2,356	2,359	15	6 0 $\bar{1}$	2,095	2,098	15
4 0 2	2,262	2,262	13	0 0 4	2,050	2,049	15
1 1 $\bar{3}$	2,201	2,201	30	6 0 $\bar{2}$		2,049	
2 0 $\bar{4}$	2,188	2,189	35	3 1 $\bar{3}$	2,037	2,038	70
6 0 $\bar{1}$	2,176	2,175	12	6 0 0	2,022	2,019	100
0 0 4	2,117	2,119	30	3 1 2	1,992	2,002	50
6 0 $\bar{2}$		2,114		1 1 3		1,989	
6 0 0	2,097	2,100	100	5 1 $\bar{1}$		1,989	
3 1 $\bar{3}$		2,097					
3 1 2	2,081	2,080	7				
1 1 3	2,058	2,060	80				
5 1 $\bar{1}$		2,057					
4 0 $\bar{4}$	2,019	2,019	30				
5 1 0	2,013	2,013	5				

TABLEAU B-21

Diagramme de diffraction X de $\text{Ni}_{0,15}\text{Mo}_{0,85}\text{As}_3$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I ₀
0 0 1		7.966	
2 0 $\bar{1}$		6.633	
2 0 0	5.539	5.535	35
2 0 $\bar{2}$	4.745	4.749	12
2 0 1	3.678	3.674	10
4 0 $\bar{2}$		3.316	
4 0 $\bar{1}$	3.236	3.245	15
2 0 $\bar{3}$	3.207	3.203	15
1 1 0		3.123	
1 1 $\bar{1}$	3.079	3.079	20
4 0 $\bar{3}$		2.906	
4 0 0 } 1 1 1 }	2.763	2.768 2.761	50
1 1 $\bar{2}$	2.675	2.673	65
0 0 3	2.658	2.655	70
3 1 $\bar{1}$	2.629	2.625	55
2 0 2		2.608	
3 1 $\bar{2}$	2.550	2.549	90
3 1 0		2.441	
4 0 $\bar{4}$		2.375	
2 0 $\bar{4}$	2.344	2.343	45
3 1 $\bar{3}$	2.268	2.270	40
4 0 1	2.252	2.249	35
6 0 $\bar{3}$		2.211	
1 1 $\bar{3}$	2.203	2.204	80
3 1 1	2.122	2.122	35
6 0 $\bar{1}$ } 5 1 $\bar{2}$ }	2.072	2.074 2.071	100
5 1 $\bar{1}$		2.000	
2 0 3 } 0 0 4 }	1.991	1.994 1.991	40

TABLEAU B-22

Diagramme de diffraction X de NiMoP_2
 hex. : $a = 3.329 \text{ \AA}$; $c = 11.22 \text{ \AA}$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0
0 0 2	5.605	5.610	10
1 0 0	2.879	2.883	80
0 0 4 } 1 0 1 }	2.796	2.805 2.792	40
1 0 2	2.562	2.564	25
1 0 3	2.285	2.283	15
1 0 4	2.012	2.010	100
0 0 6	1.870	1.870	3
1 0 5	1.773	1.771	2
1 1 0	1.665	1.664	80
1 1 2	1.596	1.596	5
1 0 6	1.569	1.569	3
2 0 0	1.442	1.441	13
1 1 4 } 2 0 1 }	1.432	1.431 1.430	20
0 0 8 } 1 0 7 }	1.403	1.402 1.401	17
2 0 2 }		1.396	

TABLEAU C-1

Solutions solides $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	5.989	10.373	3.582	222.53
0.2	6.020		3.579	112.32
0.25	6.020		3.596	112.81
0.3	6.020		3.610	113.30
0.35	6.025		3.648	114.68
0.45	5.900	3.735	6.955	153.26
0.5	5.913	3.743	6.964	154.13
0.6	5.936	3.753	6.972	155.37
0.7	5.960	3.762	6.978	155.80
0.8	5.970	3.764	6.986	156.98

TABLEAU C-2

Solution solide : $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{As}$

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0.5	6.050	3.692	117.03
0.6	6.056	3.690	117.20
0.66	6.051	3.719	117.92
0.8	6.052	3.744	118.75

TABLEAU C-3

Solutions solides : $\text{Cr}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	6.332	10.339	6.598	431.95
0.1	6.342	10.379	6.603	434.6
0.2	6.354	10.421	6.608	437.4
0.3	6.363	10.464	6.612	440.24
0.6	5.976	3.602	7.040	151.54
0.7	5.990	3.592	7.064	152.00
0.8	6.020	3.579	7.128	153.58

TABLEAU C-4

Solutions solides : $\text{Mn}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	6.078		3.455	110.53
0.1	6.075		3.475	111.06
0.2	6.072		3.495	111.59
0.4	6.000	3.598	6.935	149.71
0.5	5.995	3.603	6.945	150.02
0.6	5.995	3.605	6.942	150.03
0.8	5.998	3.603	6.944	150.04

TABLEAU C-5

Solution solide : $\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

x	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
0	5.865	3.456		102.95
0,1	5.794	3.584	6.642	137.92
0.2	5.808	3.590	6.659	138.84
0.3	5.827	3.602	6.679	140.20
0.4	5.846	3.614	6.704	141.64
0.6	5.872	3.635	6.744	143.95
0.8	5.904	3.656	6.775	146.51
0.9	5.916	3.660	6.784	146.89
1	5.922	3.663	6.790	147.29

TABLEAU C-6

Solution solide : $\text{Co}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

x	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
0	5.660	3.510	6.628	131.68
0.2	5.712	3.568	6.649	135.51
0.33	5.738	3.586	6.665	137.94
0.5	5.768	3.621	6.705	140.04
0.6	5.785	3.640	6.722	141.50
0.8	5.813	3.677	6.755	144.38
1	5.827	3.711	6.780	146.61

TABLEAU C-7

Diagramme de diffraction X de NiMoP

Maille hexagonale $a = 5.861 \text{ \AA}$; $c = 3.704 \text{ \AA}$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_o
1 0 0	5.080	5.075	2
0 0 1	3.708	3.704	10
1 0 1	2.988	2.992	15
1 1 0	2.928	2.930	20
2 0 0	2.536	2.538	17
1 1 1	2.297	2.298	100
2 0 1	2.095	2.094	80
2 1 0	1.916	1.918	60
0 0 2	1.850	1.852	35
1 0 2	1.741	1.740	3
2 1 1	1.703	1.703	10
3 0 0	1.692	1.692	15

TABLEAU C-8

Solution solide : $\text{Ni}_{2-x}\text{Mo}_x\text{P}$

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	5.866	3.389	160.99
0.2	5.890	3.456	103.83
0.4	5.879	3.540	105.96
0.5	5.854	3.575	106.10
0.6	5.865	3.608	107.48
0.66	5.866	3.626	108.05
0.8	5.860	3.662	108.90
1	5.861	3.704	110.19

TABLEAU C-9

Diagramme de diffraction X de CoMoP

Maille orthorhombique : $a = 5.827 \text{ \AA}$
 $b = 3.711 \text{ \AA}$
 $c = 6.780 \text{ \AA}$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0
1 0 1		4.419	
0 1 1	3.255	3.255	30
1 0 2	2.923	2.930	15
2 0 0		2.914	
1 1 2	2.298	2.300	100
2 1 0		2.293	
2 0 2	2.212	2.210	15
2 1 1	2.171	2.171	80
1 0 3	2.108	2.107	60
0 1 3	1.930	1.930	35
3 0 1	1.867	1.867	35
0 2 0	1.855	1.855	45
1 1 3	1.833	1.832	35
2 0 3	1.786	1.786	10
0 0 4	1.695	1.695	25
3 0 2	1.686	1.685	30

FACTEURS de STRUCTURE OBSERVES et CALCULES pour

a) NiMo_2As_3

b) NiMoP_2

c) NiMoP

d) CoMoP

[illegible]

[illegible]

[illegible]

H	13	K	3	L	12	FO	344	FC	311	H	-12	K	4	L	12	FO	-535	FC	-558	H	-1	K	1	L	13	FO	-969	FC	-1010	H	12	K	0	L	14	FO	-514	FC	-562	H	-8	K	0	L	14	FO	-514	FC	-562
	11		1		12		-355		-327		-12		6		12		-307		-335		-1		3		13		-741		-767		12		2		14		-484		-505		-8		2		14		-484		-505
	11		3		12		-286		-294		-13		1		12		-401		-459		-1		5		13		-649		-700		12		4		14		-373		-376		-8		4		14		-373		-376
	10		0		12		-299		-405		-13		3		12		-336		-332		-3		1		14		-516		-508		11		1		14		-347		-339		-8		6		14		-347		-339
	10		4		12		-268		-347		-14		0		12		-868		-871		-3		5		13		-355		-286		11		1		14		-664		-321		-9		1		14		-664		-321
	8		2		12		-483		-229		-14		4		12		-729		-746		-3		3		13		-294		-286		10		0		14		-585		-618		-9		3		14		-585		-618
	8		4		12		-455		-347		-14		6		12		-481		-484		-4		0		13		-309		-313		10		4		14		-493		-444		-10		0		14		-493		-444
	8		4		12		-308		-313		-15		1		12		-392		-485		-5		2		13		-388		-362		9		3		14		-296		-308		-10		2		14		-296		-308
	7		1		12		-250		-223		-15		3		12		-330		-357		-5		3		13		-256		-280		9		3		14		-281		-254		-10		2		14		-281		-254
	6		0		12		-568		-590		-18		0		12		-700		-771		-5		5		13		-311		-178		8		0		14		-356		-314		-10		6		14		-356		-314
	6		2		12		-484		-511		-18		2		12		-625		-678		-6		0		13		-367		-304		8		2		14		-353		-377		-12		0		14		-353		-377
	6		4		12		-347		-475		-18		4		12		-463		-475		-6		2		13		-291		-270		6		5		14		-311		-342		-12		4		14		-311		-342
	6		6		12		-296		-196		-20		0		12		-621		-581		-6		4		13		-285		-195		5		5		14		-286		-303		-12		4		14		-286		-303
	2		0		12		-755		-815		-20		2		12		-523		-513		-7		3		13		-520		-538		5		5		14		-288		-252		-14		0		14		-288		-252
	2		2		12		-664		-693		-20		4		12		-394		-364		-7		3		13		-442		-421		5		5		14		-538		-288		-14		0		14		-538		-288
	2		4		12		-464		-441		-19		1		13		-303		-272		-7		5		13		-444		-421		5		5		14		-538		-288		-14		0		14		-538		-288
	1		1		12		-589		-606		-15		3		13		-452		-411		-8		2		13		-444		-421		4		4		14		-513		-376		-15		1		14		-513		-376
	1		3		12		-433		-441		-14		4		13		-273		-124		-8		6		13		-371		-274		4		4		14		-344		-376		-15		1		14		-344		-376
	1		1		12		-560		-635		-11		1		13		-254		-191		-9		1		13		-318		-218		2		2		14		-622		-678		-17		3		14		-622		-678
	0		0		12		-392		-360		-9		3		13		-408		-354		-8		0		13		-318		-218		2		2		14		-564		-608		-18		0		14		-564		-608
	0		0		12		-270		-270		-9		5		13		-319		-318		-12		2		13		-577		-665		1		0		14		-482		-450		-18		2		14		-482		-450
	0		2		12		-257		-257		-8		0		13		-319		-318		-12		2		13		-577		-665		1		0		14		-482		-450		-18		2		14		-482		-450
	0		2		12		-220		-220		-8		4		13		-319		-318		-12		2		13		-577		-665		1		0		14		-482		-450		-18		2		14		-482		-450
	0		1		12		-274		-227		-8		1		13		-294		-287		-13		3		13		-423		-397		-1		1		14		-451		-400		-11		7		14		-451		-400
	5		3		12		-352		-309		-6		0		13		-391		-395		-14		4		13		-307		-248		-2		2		14		-591		-621		-7		5		14		-591		-621
	5		5		12		-352		-309		-6		2		13		-391		-395		-14		4		13		-307		-248		-2		2		14		-591		-621		-7		5		14		-591		-621
	5		5		12		-352		-309		-6		4		13		-391		-395		-14		4		13		-307		-248		-2		2		14		-591		-621		-7		5		14		-591		-621
	6		2		12		-473		-450		-5		1		13		-824		-824		-15		1		13		-420		-455		-3		3		14		-408		-385		-6		4		14		-408		-385
	6		4		12		-371		-366		-5		3		13		-672		-694		-15		3		13		-325		-349		-3		5		14		-358		-500		-9		3		14		-358		-500
	6		6		12		-300		-239		-5		5		13		-453		-430		-18		0		13		-625		-622		-3		5		14		-327		-319		-9		5		14		-327		-319
	7		1		12		-753		-744		-3		1		13		-485		-506		-18		2		13		-512		-541		-4		2		14		-608		-659		-14		2		14		-608		-659
	7		3		12		-467		-538		-3		3		13		-941		-1008		-19		4		13		-329		-369		-4		4		14		-457		-517		-14		4		14		-457		-517
	8		0		12		-332		-301		-2		2		13		-776		-882		-19		3		13		-400		-408		-1		5		14		-361		-337		-15		1		14		-361		-337
	8		4		12		-266		-206		-2		4		13		-583		-608		-19		5		13		-284		-248		-1		3		14		-410		-458		-16		2		14		-410		-458
	10		0		12		-321		-306		-1		1		13		-598		-626		-19		0		14		-363		-315		-1		5		14		-298		-238		-17		1		14		-298		-238
	10		2		12		-231		-260		-1		3		13		-491		-474		-16		1		14		-451		-437		-6		4		14		-322		-293		-20		4		14		-322		-293
	11		1		12		-224		-243		-1		5		13		-285		-289		-16		2		14		-436		-393		-7		7		14		-475		-369		-20		4		14		-475		-369
	11		0		12		-243		-243		-1		0		13		-285		-289		-16		2		14		-436		-393		-7		7		14		-475		-369		-20		4		14		-475		-369
	12		2		12		-742		-801		-12		0		13		-283		-250		-14		4		14		-355		-307		-7		5		14		-302		-222		-4		4		14		-302		-222

b

H	K	I	L	FØ	FC	H	K	I	L	FØ	FC	H	K	I	L	FØ	FC
0	1	1	0	739	717	0	1	1	5	-123	-119	2	3	5	10	-133	-141
0	2	2	0	643	582	0	2	2	5	103	99	0	1	1	11	195	202
0	3	3	0	798	771	0	4	4	5	-61	-58	0	2	2	11	-173	-177
0	4	4	0	365	360	0	5	5	5	39	41	0	4	4	11	106	109
0	5	5	0	275	272	1	2	3	5	-89	-86	1	2	3	11	151	156
1	1	2	0	966	961	1	3	4	5	63	66	1	3	4	11	-118	-122
1	2	3	0	518	504	2	3	5	5	-53	-52	2	3	5	11	96	98
1	3	4	0	401	400	0	0	0	6	-275	-327	0	0	0	12	420	421
1	4	5	0	520	516	0	1	1	6	-83	-102	0	1	1	12	567	592
2	2	4	0	707	698	0	2	2	6	-87	-92	0	2	2	12	504	531
2	3	5	0	326	326	0	3	3	6	-231	-226	0	3	3	12	298	306
3	3	6	0	441	428	0	4	4	6	-87	-82	0	4	4	12	345	357
0	1	1	1	268	238	1	1	2	6	-268	-276	1	1	2	12	359	377
0	2	2	1	-188	-176	1	2	3	6	-88	-88	1	2	3	12	457	478
0	4	4	1	106	102	1	3	4	6	-89	-84	1	3	4	12	379	391
0	5	5	1	-76	-72	1	4	5	6	-164	-165	2	2	4	12	277	278
1	2	3	1	159	151	2	2	4	6	-212	-208	0	1	1	13	28	30
1	3	4	1	-121	-116	2	3	5	6	-82	-80	0	2	2	13	-32	-26
2	3	5	1	91	90	0	1	1	7	-245	-251	0	4	4	13	15	17
0	0	0	2	-120	-147	0	2	2	7	217	217	1	2	3	13	28	23
0	1	1	2	-222	-232	0	4	4	7	-133	-130	1	3	4	13	-26	-18
0	2	2	2	-189	-188	1	2	3	7	-192	-190	0	0	0	14	-289	-281
0	3	3	2	-109	-106	1	3	4	7	145	147	0	1	1	14	-47	-39
0	4	4	2	-142	-137	2	3	5	7	-114	-116	0	2	2	14	-47	-42
0	5	5	2	-110	-115	0	0	0	8	788	897	0	3	3	14	-214	-216
1	1	2	2	-116	-127	0	1	1	8	552	569	1	1	2	14	-259	-256
1	2	3	2	-169	-168	0	2	2	8	491	496	1	2	3	14	-49	-44
1	3	4	2	-153	-146	0	3	3	8	633	632	1	3	4	14	-46	-47
1	4	5	2	-92	-91	0	4	4	8	328	323	2	2	4	14	-192	-199
2	2	4	2	-108	-102	1	1	2	8	752	786	0	1	1	15	-139	-137
2	3	5	2	-130	-129	1	2	3	8	440	441	0	2	2	15	122	121
0	1	1	3	297	278	1	3	4	8	356	357	1	2	3	15	-109	-108
0	2	2	3	-235	-219	1	4	5	8	428	426	0	0	0	16	492	468
0	4	4	3	132	129	2	2	4	8	562	571	0	1	1	16	395	372
0	5	5	3	-90	-91	2	3	5	8	297	295	0	2	2	16	353	337
1	2	3	3	197	190	0	1	1	9	23	27	0	3	3	16	365	350
1	3	4	3	-151	-146	0	2	2	9	-29	-24	1	1	2	16	439	423
2	3	5	3	116	114	0	4	4	9	16	14	1	2	3	16	323	307
0	0	0	4	499	622	1	2	3	9	22	21	0	1	1	17	-56	-54
0	1	1	4	865	912	1	3	4	9	-11	-16	0	2	2	17	47	48
0	2	2	4	817	770	2	3	5	9	18	13	1	2	3	17	-46	-43
0	3	3	4	357	346	0	0	0	10	42	35	0	0	0	18	39	28
0	4	4	4	510	505	0	1	1	10	-212	-224	0	1	1	18	-172	-155
0	5	5	4	381	379	0	2	2	10	-199	-205	0	2	2	18	-153	-145
1	1	2	4	502	465	0	3	3	10	-21	-5						
1	2	3	4	693	694	0	4	4	10	-146	-151						
1	3	4	4	560	560	1	1	2	10	21	22						
1	4	5	4	235	232	1	2	3	10	-188	-189						
2	2	4	4	309	310	1	3	4	10	-160	-162						
2	3	5	4	454	457	2	2	4	10	-20	-9						

2

FC	174	191	55	4	1	47	45	FC	270	255	L	7	5	FC	217	197	L	1	90	FC	88	FC	9	L	0	X	1	H	1
FC	174	191	55	4	1	47	45	FC	270	255	L	7	5	FC	217	197	L	1	90	FC	88	FC	9	L	0	X	1	H	1
FC	261	263	55	4	1	47	45	FC	133	137	L	6	0	FC	1442	1066	L	2	166	FC	205	FC	35	L	1	X	1	H	1
FC	137	160	55	4	1	47	45	FC	155	163	L	0	1	FC	12	28	L	2	263	FC	243	FC	6	L	1	X	1	H	1
FC	187	163	55	4	1	47	45	FC	633	667	L	2	3	FC	307	316	L	2	247	FC	862	FC	41	L	1	X	1	H	1
FC	187	163	55	4	1	47	45	FC	210	255	L	3	4	FC	596	381	L	2	346	FC	26	FC	113	L	1	X	1	H	1
FC	195	214	55	4	1	47	45	FC	257	255	L	4	5	FC	593	580	L	2	335	FC	318	FC	273	L	1	X	1	H	1
FC	318	313	55	4	1	47	45	FC	441	452	L	5	6	FC	109	101	L	2	121	FC	107	FC	273	L	1	X	1	H	1
FC	175	175	55	4	1	47	45	FC	446	104	L	6	7	FC	425	417	L	2	349	FC	134	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	233	244	55	4	1	47	45	FC	359	303	L	7	8	FC	254	242	L	2	114	FC	134	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	98	112	55	4	1	47	45	FC	177	109	L	8	9	FC	207	202	L	2	43	FC	32	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	96	102	55	4	1	47	45	FC	222	240	L	9	10	FC	132	137	L	2	309	FC	311	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	70	75	55	4	1	47	45	FC	188	280	L	10	11	FC	317	312	L	2	886	FC	929	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	414	426	55	4	1	47	45	FC	238	228	L	11	12	FC	598	673	L	2	301	FC	274	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	37	67	55	4	1	47	45	FC	151	267	L	12	13	FC	236	260	L	2	620	FC	42	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	710	678	55	4	1	47	45	FC	221	305	L	13	14	FC	281	284	L	2	368	FC	347	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	11	25	55	4	1	47	45	FC	355	314	L	14	15	FC	186	196	L	2	221	FC	400	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	161	158	55	4	1	47	45	FC	282	194	L	15	16	FC	232	242	L	2	310	FC	202	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	301	298	55	4	1	47	45	FC	222	281	L	16	17	FC	186	196	L	2	310	FC	202	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	189	182	55	4	1	47	45	FC	75	92	L	17	18	FC	252	248	L	2	105	FC	79	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	344	347	55	4	1	47	45	FC	80	232	L	18	19	FC	98	75	L	2	222	FC	243	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	77	74	55	4	1	47	45	FC	441	531	L	19	20	FC	201	243	L	2	311	FC	321	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	269	268	55	4	1	47	45	FC	150	280	L	20	21	FC	286	266	L	2	646	FC	620	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	169	161	55	4	1	47	45	FC	148	386	L	21	22	FC	450	418	L	2	329	FC	299	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	308	313	55	4	1	47	45	FC	352	214	L	22	23	FC	363	389	L	2	437	FC	477	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	258	262	55	4	1	47	45	FC	121	291	L	23	24	FC	270	278	L	2	243	FC	257	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	119	134	55	4	1	47	45	FC	334	123	L	24	25	FC	88	110	L	2	131	FC	336	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	162	148	55	4	1	47	45	FC	102	138	L	25	26	FC	96	117	L	2	59	FC	161	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	143	155	55	4	1	47	45	FC	181	101	L	26	27	FC	255	129	L	2	148	FC	157	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	104	119	55	4	1	47	45	FC	234	128	L	27	28	FC	182	181	L	2	155	FC	145	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	157	152	55	4	1	47	45	FC	123	296	L	28	29	FC	182	174	L	2	114	FC	107	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	257	250	55	4	1	47	45	FC	465	221	L	29	30	FC	422	395	L	2	144	FC	134	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	211	224	55	4	1	47	45	FC	25	530	L	30	31	FC	141	134	L	2	230	FC	239	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	173	182	55	4	1	47	45	FC	187	77	L	31	32	FC	204	187	L	2	598	FC	415	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	322	327	55	4	1	47	45	FC	330	151	L	32	33	FC	411	394	L	2	90	FC	154	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	111	119	55	4	1	47	45	FC	68	173	L	33	34	FC	125	108	L	2	158	FC	182	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	254	253	55	4	1	47	45	FC	238	313	L	34	35	FC	134	129	L	2	118	FC	123	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	99	96	55	4	1	47	45	FC	489	952	L	35	36	FC	162	173	L	2	340	FC	366	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	0	0	55	4	1	47	45	FC	146	24	L	36	37	FC	280	294	L	2	189	FC	202	FC	14	L	1	X	1	H	1
FC	0	0	55	4	1	47	45	FC	389	227	L	37	38	FC	145	167	L	2	289	FC	202	FC	14	L	1	X	1	H	1

d

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
0	2	0	-1716	-147	0	2	0	-218	-237	2	2	3	-568	595	4	4	4	386	400	0	0	6	269	267
0	2	0	1356	1249	2	2	3	289	-301	4	4	4	246	249	4	4	4	246	249	1	1	6	477	500
0	2	0	566	572	2	2	3	-509	-498	4	4	4	-249	-309	4	4	4	-249	-309	1	1	6	-268	-271
0	2	0	1041	973	2	2	3	-245	-234	4	4	4	-913	-941	4	4	4	-913	-941	1	1	6	-444	-451
0	2	0	-513	-408	2	2	3	351	364	4	4	4	444	466	4	4	4	444	466	1	1	6	222	225
0	2	0	-836	-746	2	2	3	156	156	4	4	4	812	875	4	4	4	812	875	1	1	6	344	342
0	2	0	300	344	2	2	3	623	646	4	4	4	-365	-397	4	4	4	-365	-397	1	1	6	721	783
0	2	0	522	541	2	2	3	392	408	4	4	4	-653	-703	4	4	4	-653	-703	1	1	6	-690	-719
0	2	0	415	413	2	2	3	-549	-576	4	4	4	65	62	4	4	4	65	62	2	2	6	57	51
0	2	0	-372	-300	2	2	3	-320	-328	4	4	4	-124	-110	4	4	4	-124	-110	2	2	6	564	577
0	2	0	-454	-444	2	2	3	445	452	4	4	4	-56	-54	4	4	4	-56	-54	1	1	6	89	89
0	2	0	315	322	2	2	3	236	249	4	4	4	112	100	4	4	4	112	100	1	1	6	-73	-39
0	2	0	346	320	2	2	3	-92	-83	4	4	4	37	35	4	4	4	37	35	1	1	6	70	34
0	2	0	103	105	2	2	3	224	212	4	4	4	-522	-511	4	4	4	-522	-511	1	1	6	-65	-72
0	2	0	-315	-240	2	2	3	-162	-169	4	4	4	-219	-233	4	4	4	-219	-233	1	1	6	-31	-21
0	2	0	-146	-147	2	2	3	-48	-54	4	4	4	461	478	4	4	4	461	478	1	1	6	675	704
0	2	0	242	240	2	2	3	151	122	4	4	4	-867	-935	4	4	4	-867	-935	1	1	6	540	567
0	2	0	-365	-349	2	2	3	314	300	4	4	4	775	778	4	4	4	775	778	1	1	6	-619	-652
0	2	0	-247	-245	2	2	3	-263	-277	4	4	4	-568	-586	4	4	4	-568	-586	1	1	6	-465	-525
0	2	0	194	176	2	2	3	-483	-517	4	4	4	-634	-632	4	4	4	-634	-632	1	1	6	512	525
0	2	0	-169	-169	2	2	3	217	225	4	4	4	-85	-74	4	4	4	-85	-74	1	1	6	70	35
0	2	0	156	153	2	2	3	-217	-232	4	4	4	56	58	4	4	4	56	58	1	1	6	107	103
0	2	0	-129	-129	2	2	3	-93	-90	4	4	4	-469	-477	4	4	4	-469	-477	1	1	6	-86	-84
0	2	0	-126	-126	2	2	3	323	338	4	4	4	-52	-48	4	4	4	-52	-48	1	1	6	96	90
0	2	0	-143	-143	2	2	3	-247	-260	4	4	4	682	719	4	4	4	682	719	1	1	6	688	703
0	2	0	64	64	2	2	3	320	315	4	4	4	-617	-654	4	4	4	-617	-654	1	1	6	-85	-85
0	2	0	-143	-154	2	2	3	467	458	4	4	4	-631	-648	4	4	4	-631	-648	1	1	6	-592	-614
0	2	0	1027	124	2	2	3	-284	-290	4	4	4	543	550	4	4	4	543	550	1	1	6	-72	-78
0	2	0	-919	-842	2	2	3	-383	-404	4	4	4	-490	-502	4	4	4	-490	-502	1	1	6	-280	-284
0	2	0	-114	-97	2	2	3	-683	-764	4	4	4	-400	-411	4	4	4	-400	-411	1	1	6	62	712
0	2	0	-114	-97	2	2	3	-683	-764	4	4	4	-525	-553	4	4	4	-525	-553	1	1	6	-610	-610
0	2	0	-924	-920	2	2	3	-504	-507	4	4	4	115	123	4	4	4	115	123	1	1	6	-464	-484
0	2	0	-209	-246	2	2	3	277	277	4	4	4	447	461	4	4	4	447	461	1	1	6	-461	-476
0	2	0	802	822	2	2	3	-411	-464	4	4	4	-102	-106	4	4	4	-102	-106	1	1	6	429	443
0	2	0	-203	-146	2	2	3	-366	-376	4	4	4	200	205	4	4	4	200	205	1	1	6	394	396
0	2	0	-642	-630	2	2	3	162	162	4	4	4	-185	-191	4	4	4	-185	-191	1	1	6	-351	-350
0	2	0	-633	-573	2	2	3	290	290	4	4	4	-170	-162	4	4	4	-170	-162	1	1	6	344	411
0	2	0	643	501	2	2	3	-59	-48	4	4	4	159	160	4	4	4	159	160	1	1	6	108	106
0	2	0	493	516	2	2	3	-137	-139	4	4	4	-244	-246	4	4	4	-244	-246	1	1	6	-353	-359
0	2	0	-473	-400	2	2	3	49	38	4	4	4	23	20	4	4	4	23	20	1	1	6	-87	-90
0	2	0	-404	-424	2	2	3	109	110	4	4	4	224	227	4	4	4	224	227	1	1	6	124	119
0	2	0	-335	-346	2	2	3	-36	-39	4	4	4	-179	-182	4	4	4	-179	-182	1	1	6	-80	-80
0	2	0	-290	-266	2	2	3	-86	-82	4	4	4	245	241	4	4	4	245	241	1	1	6	-106	-106
0	2	0	-931	-878	2	2	3	-143	-149	4	4	4	-434	-451	4	4	4	-434	-451	1	1	6	154	163
0	2	0	733	753	2	2	3	973	1019	4	4	4	-223	-227	4	4	4	-223	-227	1	1	6	81	77
0	2	0	-133	-109	2	2	3	129	136	4	4	4	355	365	4	4	4	355	365	1	1	6	-476	-481
0	2	0	-560	-503	2	2	3	-842	-863	4	4	4	-139	-139	4	4	4	-139	-139	1	1	6	591	591
0	2	0	-557	-525	2	2	3	116	115	4	4	4	-394	-394	4	4	4	-394	-394	1	1	6	287	287
0	2	0	-722	-721	2	2	3	628	648	4	4	4	-127	-129	4	4	4	-127	-129	1	1	6	600	600
0	2	0	293	279	2	2	3	-429	-440	4	4	4	-315	-320	4	4	4	-315	-320	1	1	6	-257	-257
0	2	0	743	730	2	2	3	-295	-298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	168	168
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	-515	-530
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4	4	-309	-320	1	1	6	39	36
0	2	0	-143	-143	2	2	3	295	298	4	4	4	-309	-320	4	4								

VU :

Le Président de la Thèse,

VU :

Le Directeur de Thèse,

VU pour autorisation de soutenance N°

RENNES, le

Le Président de l'Université de RENNES,

R. DABARD

